

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

09 December 1999 (09.12.99)

International application No.:

PCT/EP99/03893

Applicant's or agent's file reference:

ASTeX PCT

International filing date:

04 June 1999 (04.06.99)

Priority date:

04 June 1998 (04.06.98)

Applicant:

GOTTSCHALK, Christiane et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

01 November 1999 (01.11.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

EXPRESS MAIL

No. EL 702626030US

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>ASTeX PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/03893</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/06/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/06/1998</b>
Anmelder  <b>ASTEX GMBH</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 4

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

EXPRESS MAIL

No. \_\_\_\_\_

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

## MODIFICATIONS IN THE FOLLOWING LINES OF THE TEXT:

Line 4-5: ...Ozongenerator (3)...

Line 8: ...Kontaktor (7)...

Line 10: ...Tank (12)...

Line 12: ...abgeführt (15). ...

Line 13: ...Ozongenerator (3)...

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B08B3/08 B08B3/10 H01L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B08B H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 02895 A (LEGACY SYSTEMS, INC.) 26. Januar 1995 (1995-01-26). Zusammenfassung Seite 5, Zeile 5 - Zeile 7 Seite 7, Zeile 12 -Seite 8, Zeile 18 Seite 10, Zeile 3 -Seite 11, Zeile 8 Seite 13, Zeile 5 - Zeile 21 Seite 15, Zeile 3 -Seite 16, Zeile 3 Seite 16, Zeile 24 -Seite 17, Zeile 2; Abbildungen	1,3,7,9, 11,12
A	--- -/--	2,10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Zee, W

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 567 860 A (MITSUBISHI DENKI KK) 3. November 1993 (1993-11-03) Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 38 Spalte 6, Zeile 39 - Zeile 46 Spalte 9, Zeile 19 - Zeile 32 Spalte 10, Zeile 43 - Spalte 11, Zeile 14 Spalte 11, Zeile 43 - Spalte 12, Zeile 12 Spalte 13, Zeile 33 - Zeile 44 Spalte 14, Zeile 19 - Spalte 15, Zeile 10 Spalte 17, Zeile 8 - Zeile 18; Abbildungen ----	1,3,7,9, 11,12
A	EP 0 497 247 A (KK TOSHIBA) 5. August 1992 (1992-08-05) Ansprüche; Abbildungen ----	1,3,7,9, 11
A	US 5 370 846 A (YOKOMI ET AL) 6. Dezember 1994 (1994-12-06) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 60 Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 11 Spalte 3, Zeile 48 - Zeile 65; Abbildungen 1,2 -----	1,5-8,12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03893

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9502895	A	26-01-1995	US	5464480 A	07-11-1995
			AU	7332994 A	13-02-1995
			AU	699567 B	10-12-1998
			AU	7887598 A	01-10-1998
			AU	707359 B	08-07-1999
			AU	8949998 A	14-01-1999
			CA	2167283 A	26-01-1995
			CN	1127569 A	24-07-1996
			EP	0708981 A	01-05-1996
			JP	9501017 T	28-01-1997
			US	5776296 A	07-07-1998
			US	5727578 A	17-03-1998
			US	5911837 A	15-06-1999
EP 0567860	A	03-11-1993	JP	5305288 A	19-11-1993
			JP	5305290 A	19-11-1993
			DE	69305411 D	21-11-1996
			DE	69305411 T	15-05-1997
			US	5591349 A	07-01-1997
EP 0497247	A	05-08-1992	DE	69201734 D	27-04-1995
			DE	69201734 T	21-09-1995
			JP	2603020 B	23-04-1997
			JP	5041369 A	19-02-1993
			KR	9600374 B	05-01-1996
			US	5415191 A	16-05-1995
			US	5261966 A	16-11-1993
US 5370846	A	06-12-1994			
			KEINE		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

No. EL 702626 03043

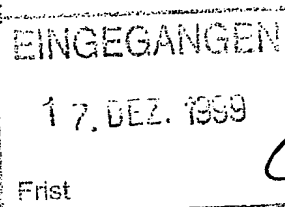
From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

PFENNING MEINIG & PARTNER GBR  
Kurfürstendamm 170  
D-10707 Berlin  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)		
Applicant's or agent's file reference ASTeX PCT		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP99/03893	International filing date (day/month/year) 04 June 1999 (04.06.99)	Priority date (day/month/year) 04 June 1998 (04.06.98)
Applicant ASTEX GMBH et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IS,  
KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,  
SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
09 December 1999 (09.12.99) under No. WO 99/62649

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G neva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF  
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 09 December 1999 (09.12.99)	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> AStEX PCT	<b>International application No.</b> PCT/EP99/03893
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



0970184  
Translation  
5060

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference ASTeX PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/03893	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 04 June 1999 (04.06.99)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 04 June 1998 (04.06.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B08B 3/08, 3/10, H01L 21/00		
Applicant ASTEX GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 01 November 1999 (01.11.99)	Date of completion of this report 10 October 2000 (10.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/03893

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-11, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/4-4/4, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims. Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	5, 6, 8	YES
	Claims	1-4, 7, 9-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1. WO-A-95/2895 discloses a method for cleaning semiconductor elements having the features of the preamble of Claim 1. The characterising feature is novel over that document.

However, EP-A-0 567 860 discloses the admixture of CO<sub>2</sub> to ozone as a cleaning gas, in order to counteract the premature decay of the ozone. It is obvious to apply this measure to the prior art, whenever necessary, and Claim 1 does not meet the inventive step requirement of PCT Article 33.

These observations apply analogously to independent device Claim 7.

2. The further characterising feature of Claim 12 (which is dependent on Claim 1) is prior art (column 13, lines 20-23), and therefore this claim also lacks an inventive step.
3. The further characterising features of Claims 2, 9 and 10 are likewise prior art (see, in particular, Figure 1 and page 15 of the description).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4. Regarding the further characterising features of Claims 3 and 11, it should be noted that in the prior art also, no air is supplied and cleaning is carried out in the fully submerged state, that is with the exclusion of air. These claims therefore do not add any novel substantive matter.
5. A person skilled in the art chooses parallel flow or counterflow as required, without exercising inventive skill. Consequently, Claim 4 does not involve an inventive step either.
6. The subject matter of Claims 5, 6 and 8 is novel and does not appear obvious in the light of the reference documents (admixture of CO<sub>2</sub> to oxygen upstream of the ozone generator, in order to enhance generator power).

Consequently, these claims meet the requirements of PCT Article 33.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/EP 99/03893

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

7. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents WO-A-95/02895 and EP-A-0 567 860 and does not indicate the relevant prior art disclosed therein.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/EP 99/03893

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

8. The features of the claims are not followed by reference signs placed between parentheses (PCT Rule 6.2(b)).
9. For reasons of clarity, claims of the same category should follow each other in a block. This is not the case of the present claims; the present Claim 12 ought to follow Claim 1. The requirements of PCT Article 6 are not met.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)  
(max. 12 Zeichen) ASTeX PCT

## Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Verfahren und Anlage zum Reinigen von Halbleiterelementen

## Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

ASTeX GmbH

Gustav-Meyer-Allee 25  
D-13355 Berlin
☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):  
DESitz oder Wohnsitz (Staat):  
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☒

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

## Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

GOTTSCHALK, Dr. Christiane  
Antwerpener strasse 7  
D-13353 Berlin

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

## Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☒ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR  
Kurfürstendamm 170  
D-10707 BerlinNo. 96

Telefonnr.:

030/88 44 810

Telefaxnr.:

030/881 36 89

Fernschreibnr.:

---

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER			
<i>Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.</i>			
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p> <p><b>SCHWECKENDIEK, Dr. Jürgen</b>  <b>Dieffenbachstrasse 77</b>  <b>D-10967 Berlin</b></p>		<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>	
Staatsangehörigkeit (Staat): <b>DE</b>		Sitz oder Wohnsitz (Staat): <b>DE</b>	
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>			
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p> <p><b>BRAMMER, Dr. Ulrich</b>  <b>Malplaquet Strasse 25</b>  <b>D-13347 Berlin</b></p>		<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>	
Staatsangehörigkeit (Staat): <b>DE</b>		Sitz oder Wohnsitz (Staat): <b>DE</b>	
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>			
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p>		<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>	
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz (Staat):	
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>			
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p>		<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>	
Staatsangehörigkeit (Staat):		Sitz oder Wohnsitz (Staat):	
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>			
<p><input type="checkbox"/> Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.</p>			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

## Regionales Patent

- ☒ AP **ARIPO-Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ EA **Eurasisches Patent:** AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ EP **Europäisches Patent:** AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ OA **OAPI-Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben) .....

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- |  |  |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg .....                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan .....                      | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau .....                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina .....               | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar .....                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus .....                           | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein .....  | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland .....                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba .....                              | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik .....             | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien .....  |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation .....                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland .....                           | <input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien .....                           | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien .....                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich .....            | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone .....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan .....                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan .....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau .....                     | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien .....                          | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago .....                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien .....                        | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika .....                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Island .....                            | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan .....                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam .....   |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia .....                             | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien .....                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan .....                       | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe .....  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea ..... |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea .....                    |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan .....                        |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia .....                       |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka .....                         |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia .....                           |  |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines nationalen Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

- ☒ ZA Südafrika .....
- ☐ .....

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		ationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 04.06.1998	198 25 063.0	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) \_\_\_\_\_ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

\* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

## Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr)

Aktenzeichen

Staat (oder regionales Amt)

## Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag : 4  
Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 11  
Ansprüche : 3  
Zusammenfassung : 1  
Zeichnungen : 4  
Sequenzprotokollteil der Beschreibung : -  
Blattzahl insgesamt : 23

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

- ☐ Blatt für die Gebührenberechnung folgt ✓ 1.7.99
- ☐ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht folgen ✓ 12 JULI 1999
- ☐ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
- ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
- ☐ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet: folgt ✓ 12 JULI 1999
- ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
- ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
- ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
- ☐ Sonstige (einzeln aufführen):

Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):

Fig. 4

Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird:

DE

## Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Berlin, 4. Juni 1999

Dr.-Ing.a. Butenschön, Patentanwältin

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen:  <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Der Antrag ist bei der zuständigen mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde oder, wenn zwei oder mehr Behörden zuständig sind, bei der vom Anmelder gewählten Behörde einzureichen. Der Anmelder kann den Namen oder den Zweibuchstaben-Code der Behörde auf der nachstehenden Zeile angeben.

IPEA/ \_\_\_\_\_

**PCT****KAPITEL II****ANTRAG AUF INTERNATIONALE VORLÄUFIGE PRÜFUNG**

nach Artikel 31 des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens:  
Der (die) Unterzeichnete(n) beantragt (beantragen), daß für die nachstehend bezeichnete internationale Anmeldung die internationale vorläufige Prüfung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens durchgeführt wird und benennt hiermit als ausgewählte Staaten  
alle auswählbaren Staaten (soweit nichts anderes angegeben).

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

Bezeichnung der IPEA	Eingangsdatum des ANTRAGS
----------------------	---------------------------

<b>Feld Nr. I KENNZEICHNUNG DER INTERNATIONALEN ANMELDUNG</b>		Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>ASTeX PCT</b>
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/03893</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04.06.1999</b>	(Frühester) Prioritätstag (Tag/Monat/Jahr) <b>04.06.1998</b>
Bezeichnung der Erfindung <b>Verfahren und Anlage zum Reinigen von Halbleiterelementen</b>		
<b>Feld Nr. II ANMELDER</b>		
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  <b>ASTeX GMBH Gustav-Meyer-Allee 25 D-13355 Berlin DE</b>		Telefonnr.:  Telefaxnr.:  Fernschreibnr.:
Staatsangehörigkeit (Staat): <b>DE</b>	Sitz oder Wohnsitz (Staat): <b>DE</b>	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  <b>GOTTSCHALK, Christiane Antwerpener Strasse 7 D-13353 Berlin</b>		
Staatsangehörigkeit (Staat): <b>DE</b>	Sitz oder Wohnsitz (Staat): <b>DE</b>	
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)  <b>SCHWECKENDIEK, Jürgen Dieffenbachstrasse 77 D-10967 Berlin</b>		
Staatsangehörigkeit (Staat): <b>DE</b>	Sitz oder Wohnsitz (Staat): <b>DE</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Anmelder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Fortsetzung von Feld Nr. II ANMELDER

*Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.*

Name und Anschrift: *(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)*

BRAMMER, Ulrich  
Malplaquet Strasse 25  
D-13347 Berlin

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Name und Anschrift: *(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)*

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Name und Anschrift: *(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)*

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Name und Anschrift: *(Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)*

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

☐

Weitere Anmelder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Feld Nr. III ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT**Die folgende Person ist ☒ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreterund ☒ ist vom (von den) Anmelder(n) bereits früher bestellt worden und vertritt ihn (sie) auch für die internationale vorläufige Prüfung.☐ wird hiermit bestellt; eine etwaige frühere Bestellung eines Anwalts/gemeinsamen Vertreters wird hiermit widerrufen.☐ wird hiermit zusätzlich zu dem bereits früher bestellten Anwalt/gemeinsamen Vertreter, nur für das Verfahren vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde bestellt.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

**PATENTANWÄLTE**  
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR**  
 Kurfürstendamm 170  
 DE-10707 Berlin

Telefonnr.:

030/88 44 810

Telefaxnr.:

030/881 36 89

Fernschreibnr.:

---

☐ **Zustellanschrift:** Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben wird.**Feld Nr. IV GRUNDLAGE DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG****Erklärung betreffend Änderungen:\***

1. Der Anmelder wünscht, daß die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage

☒ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassungder Beschreibung ☒ in der ursprünglich eingereichten Fassung☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34der Patentansprüche ☒ in der ursprünglich eingereichten Fassung☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 19 (ggf. zusammen mit Begleitschreiben)☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34der Zeichnungen ☒ in der ursprünglich eingereichten Fassung☐ unter Berücksichtigung der Änderungen nach Artikel 34

aufgenommen wird.

2. ☐ Der Anmelder wünscht, daß jegliche nach Artikel 19 eingereichte Änderung der Ansprüche als überholt angesehen wird.3. ☐ Der Anmelder wünscht, daß der Beginn der internationalen vorläufigen Prüfung bis zum Ablauf von 20 Monaten ab dem Prioritätsdatum **aufgeschoben wird**, sofern die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde nicht eine Kopie nach Artikel 19 vorgenommener Änderungen oder eine Erklärung des Anmelders erhält, daß er keine solchen Änderungen vornehmen will (Regel 69.1 Absatz d). (Dieses Kästchen darf nur angekreuzt werden, wenn die Frist nach Artikel 19 noch nicht abgelaufen ist.)

\* Wenn kein Kästchen angekreuzt wird, wird mit der internationalen vorläufigen Prüfung auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung begonnen; wenn eine Kopie der Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 und/oder Änderungen der internationalen Anmeldung nach Artikel 34 bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde eingeht, bevor diese mit der Erstellung eines schriftlichen Bescheids oder des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts begonnen hat, wird jedoch die geänderte Fassung verwendet.

**Sprache für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung:** .....DEUTSCH.....;☒ dies ist die Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wurde.☐ dies ist die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht wurde.☐ dies ist die Sprache der Veröffentlichung der internationalen Anmeldung.☐ dies ist die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht wurde/wird.**Feld Nr. V BENENNUNG VON STAATEN ALS AUSGEWÄHLTE STAATEN**

Der Anmelder benennt hiermit als ausgewählte Staaten alle auswählbaren Staaten (das heißt, alle Staaten, die bestimmt wurden und durch Kapitel II gebunden sind)

mit Ausnahme der folgenden Staaten, die der Anmelder nicht benennen möchte:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Feld Nr. VI KONTROLLISTE**

Dem Antrag liegen folgende Unterlagen für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung in der in Feld Nr. IV angegebenen Sprache bei:

- |  |   |         |
|--|---|---------|
| 1. Übersetzung der internationalen Anmeldung                                     | : | Blätter |
| 2. Änderungen nach Artikel 34  | : | Blätter |
| 3. Kopie (oder, falls erforderlich, Übersetzung) der Änderungen nach Artikel 19  | : | Blätter |
| 4. Kopie (oder, falls erforderlich, Übersetzung) einer Erklärung nach Artikel 19 | : | Blätter |
| 5. Begleitschreiben  | : | Blätter |
| 6. Sonstige (einzeln aufführen)  | : | Blätter |

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

erhalten                      nicht erhalten

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>


Dem Antrag liegen außerdem die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

- |  |   |
|--|---|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung                      | 4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift                            |
| 2. <input type="checkbox"/> unterzeichnete gesonderte Vollmacht                              | 5. <input type="checkbox"/> Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzprotokoll in computerlesbarer Form |
| 3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): | 6. <input checked="" type="checkbox"/> sonstige (einzeln aufführen): <b>Scheck20214041</b>          |

**Feld Nr. VII UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS, ANWALTS ODER GEMEINSAMEN VERTRETERS**

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Berlin, 28. Oktober 1999

  
-----  
Dr.-Ing. A. Butenschön, Patentanwältin

Von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde auszufüllen

- |  |   |
|--|---|
| 1. Datum des tatsächlichen Eingangs des ANTRAGS:   |   |
| 2. Geändertes Eingangsdatum des Antrags aufgrund von BERICHTIGUNGEN nach Regel 60.1 Absatz b:  |   |
| 3. <input type="checkbox"/> Eingangsdatum des Antrags NACH Ablauf von 19 Monaten ab Prioritätsdatum; Punkt 4 und Punkt 5, unten, finden keine Anwendung.                   | <input type="checkbox"/> Der Anmelder wurde entsprechend unterrichtet |
| 4. <input type="checkbox"/> Eingangsdatum des Antrags INNERHALB 19 Monate ab Prioritätsdatum wegen Fristverlängerung nach Regel 80.5.                                      |   |
| 5. <input type="checkbox"/> Das Eingangsdatum des Antrags liegt nach Ablauf von 19 Monaten ab Prioritätsdatum, der verspätete Eingang ist aber nach Regel 82 ENTSCHULDIGT. |   |

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Antrag vom IPEA erhalten am:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS EXPRESS MAIL

## PCT

No. EL70262603043

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>ASTeX PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/03893</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/06/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>04/06/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>B08B3/08</b>		
Anmelder <b>ASTEX GMBH et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>01/11/1999</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>10.10.2000</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Benze, W</b>  <b>Tel. Nr. +49 89 2399 2085</b> 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Zu Punkt V.

1. Ein Verfahren zum Reinigen von Halbleiterelementen mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1 ist aus WO95/02895 bekannt. Das kennzeichnende Merkmal ist demgegenüber neu.

Es ist jedoch aus EP-A-567 860 bekannt, dem Ozon als Reinigungsgas  $\text{CO}_2$  zuzumischen, um dem vorzeitigen Zerfall des Ozons entgegenzuwirken. Es ist naheliegend, diese Maßnahme nach Bedarf auf den Stand der Technik anzuwenden und Anspruch 1 erfüllt nicht das Erfordernis einer erfinderischen Tätigkeit des Artikels 33 des PCT.

Diese Bemerkungen gelten analog für den unabhängigen Vorrichtungsanspruch 7.

2. Das weiter kennzeichnende Merkmal des Anspruchs 12 (abhängig von Anspruch 1) ist Stand der Technik (Spalte 13, Zeilen 20-23), so daß auch diesem Anspruch die erfinderische Tätigkeit fehlt.
3. Die weiter kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 2, 9 und 10 sind ebenfalls Stand der Technik (siehe insbesondere Figur 1 und Beschreibung auf Seite 15).
4. Bezüglich des weiter kennzeichnenden Merkmals der Ansprüche 3 und 11 ist anzuführen, daß auch im Stand der Technik keine Luft zugeführt wird, die Reinigung im völlig getauchten Zustand erfolgt, also ein Luftabschluß vorliegt. Diese Ansprüche fügen somit keinen neuen Sachverhalt hinzu.
5. Der Fachmann wählt zwischen Gleich- und Gegenstrombetrieb nach Bedarf ohne eine erfinderische Tätigkeit auszuüben. Auch Anspruch 4 beinhaltet daher keine erfinderische Tätigkeit.
6. Der Gegenstand der Ansprüche 5, 6 und 8 ist neu und erscheint im Licht der Entgegenhaltungen nicht als naheliegend (Zugabe von  $\text{CO}_2$  zum Sauerstoff vor dem Ozongenerator, um die Leistung des Generators zu erhalten).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Diese Ansprüche erfüllen somit die Erfordernisse des Artikels 33 des PCT.

Zu Punkt VII.

7. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten WO95/02895 und EP-A-0 567 860 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

Zu Punkt VIII.

8. Die Merkmale der Ansprüche sind nicht mit in Klammern gesetzten Bezugszeichen versehen worden (Regel 6.2 b) PCT).
9. Ansprüche derselben Kategorie folgen nicht wie aus Gründen der Übersichtlichkeit und Deutlichkeit nicht in einem Block aufeinander (der jetzige Anspruch 12 auf den Anspruch 1, wäre richtig gewesen). Die Erfordernisse des Artikels 6 PCT sind nicht erfüllt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/03893

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-11                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-12                      ursprüngliche Fassung

### Zeichnungen, Blätter:

1/4-4/4                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                  Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	5, 6, 8
	Nein: Ansprüche	1-4,7,9-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

---

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

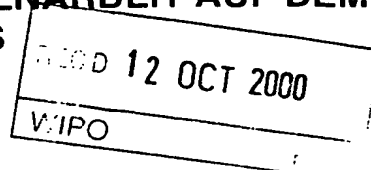
Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>ASTeX PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/03893</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/06/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>04/06/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>B08B3/08</b>		
Anmelder <b>ASTEX GMBH et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>01/11/1999</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>10.10.2000</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Benze. W</b>  <b>Tel. Nr. +49 89 2399 2085</b> 

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-11                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-12                      ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1/4-4/4                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:  
☐ Ansprüche,                Nr.:  
☐ Zeichnungen,              Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	5, 6, 8
	Nein: Ansprüche	1-4, 7, 9-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2. Unterlagen und Erklärungen

**siehe Beiblatt**

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Zu Punkt V.

1. Ein Verfahren zum Reinigen von Halbleiterelementen mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1 ist aus WO95/02895 bekannt. Das kennzeichnende Merkmal ist demgegenüber neu.

Es ist jedoch aus EP-A-567 860 bekannt, dem Ozon als Reinigungsgas  $\text{CO}_2$  zuzumischen, um dem vorzeitigen Zerfall des Ozons entgegenzuwirken. Es ist naheliegend, diese Maßnahme nach Bedarf auf den Stand der Technik anzuwenden und Anspruch 1 erfüllt nicht das Erfordernis einer erfinderischen Tätigkeit des Artikels 33 des PCT.

Diese Bemerkungen gelten analog für den unabhängigen Vorrichtungsanspruch 7.

2. Das weiter kennzeichnende Merkmal des Anspruchs 12 (abhängig von Anspruch 1) ist Stand der Technik (Spalte 13, Zeilen 20-23), so daß auch diesem Anspruch die erfinderische Tätigkeit fehlt.
3. Die weiter kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 2, 9 und 10 sind ebenfalls Stand der Technik (siehe insbesondere Figur 1 und Beschreibung auf Seite 15).
4. Bezüglich des weiter kennzeichnenden Merkmals der Ansprüche 3 und 11 ist anzuführen, daß auch im Stand der Technik keine Luft zugeführt wird, die Reinigung im völlig getauchten Zustand erfolgt, also ein Luftabschluß vorliegt. Diese Ansprüche fügen somit keinen neuen Sachverhalt hinzu.
5. Der Fachmann wählt zwischen Gleich- und Gegenstrombetrieb nach Bedarf ohne eine erfinderische Tätigkeit auszuüben. Auch Anspruch 4 beinhaltet daher keine erfinderische Tätigkeit.
6. Der Gegenstand der Ansprüche 5, 6 und 8 ist neu und erscheint im Licht der Entgegenhaltungen nicht als naheliegend (Zugabe von  $\text{CO}_2$  zum Sauerstoff vor dem Ozongenerator, um die Leistung des Generators zu erhalten).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Diese Ansprüche erfüllen somit die Erfordernisse des Artikels 33 des PCT.

Zu Punkt VII.

7. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten WO95/02895 und EP-A-0 567 860 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

Zu Punkt VIII.

8. Die Merkmale der Ansprüche sind nicht mit in Klammern gesetzten Bezugszeichen versehen worden (Regel 6.2 b) PCT).
9. Ansprüche derselben Kategorie folgen nicht wie aus Gründen der Übersichtlichkeit und Deutlichkeit nicht in einem Block aufeinander (der jetzige Anspruch 12 auf den Anspruch 1, wäre richtig gewesen). Die Erfordernisse des Artikels 6 PCT sind nicht erfüllt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

B08B 3/08, 3/10, H01L 21/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62649

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

9. Dezember 1999 (09.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03893

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1999 (04.06.99)

(30) Prioritätsdaten:  
198 25 063.0 4. Juni 1998 (04.06.98) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ASTEX  
GMBH [DE/DE]; Gustav-Meyer-Allee 25, D-13355 Berlin  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOTTSCHALK, Christiane  
[DE/DE]; Antwerpener Strasse 7, D-13353 Berlin (DE).  
SCHWECKENDIEK, Jürgen [DE/DE]; Dieffenbachstrasse  
77, D-10967 Berlin (DE). BRAMMER, Ulrich [DE/DE];  
Malplaquet Strasse 25, D-13347 Berlin (DE).(74) Anwalt: PFENNING MEINIG & PARTNER GBR;  
Kurfürstendamm 170, D-10707 Berlin (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW,  
ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI  
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

EINGEGANGEN

17. DEZ. 1999

Frist

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR CLEANING SEMICONDUCTOR ELEMENTS

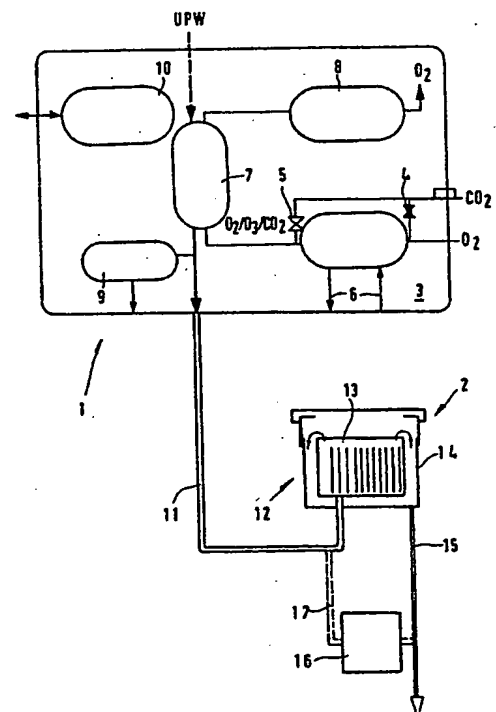
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUM REINIGEN VON HALBLEITERELEMENTEN

(57) Abstract

The invention relates to a method and system for cleaning semiconductor elements accommodated in a tank which uses ozonized, deionized (DI) ultrapure water. According to the invention, ozone is generated in an ozone generator (3) according to the principal of silent electric discharge while admitting highly pure oxygen. Said ozone is fed to a contactor (7) through which DI water flows. The ozone is then dissolved in the DI water. While optionally admitting additional chemicals, the ozonized DI water is conducted through the tank (12) holding the semiconductor elements in order to clean the same, and the used DI water is carried away (15). In order to stabilize the ozone concentration, CO<sub>2</sub> is added to the ozone/oxygen mixture generated by the ozone generator (7).

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren und eine Anlage zum Reinigen von Halbleiterelementen, die in einem Tank aufgenommen sind, mit ozonisiertem deionisiertem (DI) Reinstwasser vorgeschlagen, bei denen in einem Ozongenerator (3) nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung unter Zuführung von hochreinem Sauerstoff Ozon erzeugt wird, das einem von DI-Wasser durchströmten Kontaktor (7) zugeführt wird. Dabei wird das Ozon in dem DI-Wasser gelöst. Das ozonisierte DI-Wasser wird gegebenenfalls unter Zuführung von weiteren Chemikalien durch den Tank (12) mit den Halbleiterelementen zu deren Reinigung geleitet und das verbrauchte DI-Wasser wird abgeführt (15). Zur Stabilisierung der Ozonkonzentration wird dem vom Ozongenerator (3) erzeugten Ozon/Sauerstoffgemisch CO<sub>2</sub> zugegeben.



Co. Inc.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Anlage zum Reinigen von  
Halbleiterelementen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage  
5 zum Reinigen von Halbleiterelementen, wie Wafern oder  
dergleichen nach dem Oberbegriff des Verfahrens-  
anspruchs bzw. des Vorrichtungsanspruchs.

Es ist bekannt, daß Halbleiterscheiben mit flüssigen  
10 Chemikalien, insbesondere auch ozonisiertem deioni-  
sierten (im Folgenden DI genannt) Wasser behandelt  
werden. Dazu sind unterschiedlichste Anlagen bekannt,  
die Rezirkulationssysteme und sogenannte "Single  
15 Pass" (Einweg)-Systeme umfassen. Alle Systeme weisen  
einen Behälter auf, in dem die Halbleiterscheiben  
aufgenommen sind und durch den die Reinigungsflüssig-  
keit, bestehend aus ozonisiertem DI-Wasser und gege-  
benenfalls anderen Chemikalien hindurchströmt. Dabei  
20 kann der Behälter als Überlaufbehälter, als Durch-  
strombehälter, als Drehbehälter oder dergleichen aus-

gebildet sein und auch die Zuführung der Flüssigkeit kann auf die unterschiedlichste Art geschehen, beispielsweise über Düsen in den Behälter eingesprüht oder als Flüssigkeitsstrom über Rohrleitungen eingeleitet werden. Bei den Rezirkulationsverfahren wird zumindest ein Teil der verbrauchten Reinigungsflüssigkeit über Filter- und Reinigungseinheiten in den Kreislauf zurückgeführt, d.h. mit frischem ozonisier-

5 ten DI-Wasser gemischt. Der Behälter ist über Rohr-

10 leitungen mit einer Vorrichtung zur Erzeugung von ozonisiertem DI-Wasser verbunden, in der von einem Ozongenerator geliefertes Ozon in hochreinem DI-Wasser gelöst wird.

Bei derartigen Anlagen nach dem Stand der Technik schwankte die Ozonkonzentration in den ozonisierten DI-Wässern und die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren und eine Anlage zum Reinigen von Halbleiterelementen zu schaffen mit denen eine

15 gleichbleibend hohe Ozonkonzentration für das zur

20 Reinigung herangezogene ozonisierte deionisierte Wasser erzielt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und des Nebenanspruchs gelöst.

25

Typisch für die DI-Wasserversorgung für die Halbleiterindustrie (es wird auch von UPW = Ultra Pure Water gesprochen) sind extrem geringe Leitfähigkeit (18

30 Mohm/cm), ein geringer Metallionengehalt (< 1 pp/Metall) und ein geringer Anteil von Organik (TOC (Tote Organic Carbon): < 1ppb), wobei das DI-Wasser neutral ist, d.h. der pH-Wert liegt normalerweise um

35 7 herum.

Es hat sich gezeigt, daß nicht für alle verwendeten hochreinen DI-Wässer die gewünschten hohen Ozonkonzentrationen erzeugt werden konnten, beispielsweise wurden einerseits Ozonkonzentrationen nun 20 ppm erzielt, während andererseits 50 bis 120 ppm erreicht wurden. Bei den geringen Ozonkonzentrationen wurde außerdem festgestellt, daß sie nur noch wenig vom Flüssigkeitsvolumenstrom abhängen, während üblicherweise die Ozonkonzentration mit geringer werdendem Volumenstrom steigt. Beispielsweise wurde in einem Fall bei Volumenströmen von 2 l/min eine Ozonkonzentration bis 150 ppm, bei einem Volumenstrom von 10 l/min bis 70 ppm und bei 20 l/min bis 40 ppm erzeugt, während in dem anderen Fall bei gleichen Volumen jeweils Ozonkonzentrationen von 15 ppm, 10,5 ppm und unter 20 ppm (nicht abgebildet) erzielt wurden.

In Fig. 1 ist ein solches Phänomen dargestellt, die Kennlinien zeigen die Ozonkonzentration in Abhängigkeit vom Durchfluß des DI-Wassers, wobei die "Reihe 1" Meßwerte bei der erwarteten Ozonkonzentration und die "Reihe 2" Meßwerte bei einer unerwarteten niedrigen Ozonkonzentration zeigen.

Es zeigte sich somit, daß ein erheblicher Ozonzerfall auftrat, obwohl aufgrund der Verwendung von DI-Wasser hoher Reinheit, nicht mit Metallionen oder Metalloxiden zu rechnen ist, die den Ozonzerfall katalysieren. Auch ist der TOC-Wert, der als Maß für solche Stoffe herangezogen werden kann, die Ozon durch Reaktion mit Ozon zehren bzw. verbrauchen können gering, so daß nicht mit einer nennenswerten Zehrung zu rechnen war.

Die Erfindung beruht daher auf der überraschenden Erkenntnis, daß, obwohl aufgrund des Fachwissens nicht

damit zu rechnen ist, die Zerfallsgeschwindigkeiten des Ozons sich in verschiedenen DI-Wässern erhöht. In der Fig. 2 sind Kennlinien für Halbwertszeiten von ozonisierten Flüssigkeiten aus der Literatur in Abhängigkeit vom pH-Wert angegeben. Nach diesen Literaturdaten ist die berechnete Halbwertszeit des Ozonzerfalls der Größenordnung nach etwa 1000 Sekunden bei einer Wassertemperatur von 20°C und einem pH-Wert von 7.

Bei einem anderen DI-Wasser, das die gleichen Kriterien wie das DI-Wasser entsprechend der Literaturdaten erfüllte, nämlich es enthielt geringe Metallionen und einen geringen Druck sowie einen pH-Wert zwischen 6,8 und 5, war die Zerfallsgeschwindigkeit hoch, die Halbwertszeit wurde zu etwa 150 Sekunden bestimmt, wie in Fig. 2 unter dem Meßwert "Condition 1" dargestellt ist.

Erfindungsgemäß wurde dem von dem Ozongenerator erzeugten Ozon/Sauerstoffgemisch  $\text{CO}_2$  zugefügt. Durch den Zusatz von  $\text{CO}_2$  zu dem DI-Wasser konnte ohne wesentliche pH-Wertbeeinflussung die Zerfallsgeschwindigkeit vermindert werden und zwar auf eine Halbwertszeit von ca. 750 Sekunden und eine Ozonkonzentration wie sonst üblich erzielt werden. Dies zeigt Fig. 2 mit dem Meßwert "Condition 2" DI-Wasser mit  $\text{CO}_2$ -Zusatz, wobei zu erkennen ist, daß die Zerfallsgeschwindigkeit zu dem Meßwert "Condition 1" nahezu verdreifacht werden konnte.

Fig. 3 zeigt die Ozonkonzentration am Ausgang der Anlage für einen Durchfluß von 10,75 l/min in Abhängigkeit von der Dosierung des DI-Wassers mit  $\text{CO}_2$ , wobei das DI-Wasser ohne Dosierung die Zerfallsgeschwindigkeit entsprechend "Condition 2" nach Fig. 2 zeigte.

Aus Fig. 3 ist zu erkennen, daß mit einer Dosierung von weniger als 1%  $\text{CO}_2$  die erfindungsgemäße Anlage bereits die dreifache Ozonkonzentration im Vergleich zu dem nicht mit  $\text{CO}_2$  versetzten DI-Wasser liefern konnte. Es wird angenommen, daß dieses Verhalten möglicherweise mit der Unterdrückung der radikalischen Zerfallskette von Ozon zu erklären ist, wobei  $\text{CO}_2$  als "Scavenger" den radikalischen Zerfall von Ozon verlangsamt. Es wird angenommen, daß Spuren von Peroxiden in dem DI-Wasser vorhanden sind, die möglicherweise bei der UV-Behandlung von DI-Wasser zur Desinfektion dann auftreten können, wenn Sauerstoff bei der Aufbereitung des DI-Wassers nicht vollständig entfernt wurde. Zugleich kann mit einer Absenkung des pH-Wertes gerechnet werden.

Insgesamt kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Anlage die Reinigungswirkung von Halbleiterelementen mittels ozonisiertem deionisierten Reinstwasser stabilisiert werden, da aufgrund der Zuführung von  $\text{CO}_2$  die Ozonkonzentration der erfindungsgemäßen Anlage auch bei unterschiedlichen DI-Wässern gleichmäßig hoch gehalten werden kann.

Ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Anlage ist in der Zeichnung dargestellt und das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung wird unter Heranziehung der Zeichnung in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 ein Diagramm der gelösten Ozonkonzentration in Abhängigkeit vom Durchfluß des DI-Wassers bei zwei unterschiedlichen Arten von DI-Wässern,

Fig. 2 ein Diagramm von Halbwertszeiten von Ozon in entsprechenden Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert aus der Literatur sowie für die zwei unterschiedlichen DI-Wässer entsprechend Fig. 1,

Fig. 3 ein Diagramm die Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Dosierung von  $\text{CO}_2$  für einen bestimmten Durchfluß des DI-Wassers, und

Fig. 4 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Anlage.

Die in Fig. 4 dargestellte Anlage weist eine Vorrichtung 1 zur Erzeugung von hochreinem ozonisiertem DI-Wasser und eine Einrichtung 2 zum Reinigen von Wafern oder Halbleiterelementen, wie sie im Stand der Technik bekannt ist. Die Vorrichtung zum Erzeugen von ozonisiertem DI-Wasser weist einen Ozongenerator 3 auf, der nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung arbeitet. Dem Ozongenerator 3 ist mit einer nicht dargestellten Quelle für hochreinen Sauerstoff und mit einer nicht dargestellten Quelle für hochreines  $\text{CO}_2$  verbunden, wobei dem Eingang des Ozongenerators 3 über eine Drossel 4 und dem Ausgang des Ozongenerators über ein Ventil 5 das  $\text{CO}_2$  zugeführt wird. Der Ozongenerator 3 wird von Kühlwasser durchflossen, was durch die Pfeile 6 dargestellt ist. Mit der Ausgangsleitung des Ozongenerators 3 ist ein Kontaktor 7 verbunden, dem DI-Wasser für die Halbleiterindustrie (UPW) zugeführt wird. Der Kontaktor weist in seinem Behälter Wasserfilm-bildende Teilchen auf, die große Austauschflächen zwischen Wasser und zugeführtem Ozon bieten. Der Kontaktor 7 steht unter Überdruck.

Mit dem Kontaktor 7 ist ein Ozonvernichter 8 verbun-



den. Weiterhin ist ein Ozonsensor 9 vorgesehen, der die Ozonkonzentration mißt. Eine Steuereinheit 10 steuert die Verfahrensparameter der Vorrichtung 1.

5 Die Vorrichtung 1 ist über Rohrleitungen 11 mit der Reinigungseinrichtung 2 für Halbleiterelemente verbunden. Diese weist einen Überlaufbehälter 12 mit einem Innentank 13 und einem Auffangbehälter 14 auf. In dem Innentank 13 sind die Halbleiterscheiben gestapelt und die Rohrleitung 11 ist mit dem Innentank 13  
10 verbunden. Der Überlaufbehälter 14, der im Ausführungsbeispiel gegen die Umgebungsluft abgeschlossen ist, weist eine Ablaufleitung 15 für verbrauchtes DI-Wasser auf. Gegebenenfalls kann ein Teil des verbrauchten Wassers über die gestrichelt gezeichnete  
15 Rezirkulationsleitung 17 zurückgeführt werden in der Filter- und Reinigungseinheiten 16 vorgesehen sind.

20 Die Reinigungseinrichtung 2 ist hier nur schematisch dargestellt, selbstverständlich können zusätzliche Einrichtungen wie Tanks für unterschiedliche Chemikalien vorgesehen sein, die dem ozonisierten DI-Wasser zugefügt werden können.

25 In der in Fig. 4 dargestellten Anlage wird das DI-Wasser (UPW), das einen geringen Metallionengehalt, einen geringen TOC-Anteil, eine geringe Leitfähigkeit und einen pH-Wert um 7 herum aufweist in den Kontaktor 7 geleitet, der vorzugsweise unter erhöhtem Druck  
30 betrieben wird, um die Löslichkeit von Ozon in DI-Wasser, daß z.B. bei Raumtemperatur angewendet wird, zu erhöhen. In der dargestellten Anlage wird Ozon im Gegenstrom zugeführt. In einem anderen Ausführungsbeispiel kann das Ozon auch im Gleichstrom zugeführt  
35 werden, diese Anordnungen haben allerdings den Nachteil, daß die Ozonkonzentration, die beim Verlassen

der Kontaktvorrichtung mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, um die Menge des gelösten Ozons vermindert ist und dadurch eine geringere Konzentration in der Flüssigkeit erzielt wird.

5

Das Ozon wird mit dem Ozongenerator 3 erzeugt, der nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung arbeitet. In der schematischen Darstellung ist auf die Darstellung von Vorrichtungen verzichtet worden, die zur Druck- und Volumenstromregelung verwendet werden. Ebenso sind Sicherheits- und Steuerventile und -filter, die erforderlich sind, nicht angegeben, da sie nicht Gegenstand der Erfindung sind.

10

Über das Ventil 5 wird dem vom Ozongenerator 3 erzeugten Ozon/Sauerstoffgemisch hochreines  $\text{CO}_2$  zugefügt und zwar in Konzentrationen von größer als 99,95%. Durch die Zudosierung von  $\text{CO}_2$  wird der radikalische Zerfall von Ozon verlangsamt und der pH-Wert des DI-Wassers abgesenkt.

15

Das  $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{CO}_2$ -Gemisch wird im Kontaktor 7 in dem DI-Wasser gelöst und überschüssiges Ozon in der Gasphase wird nach Verlassen des Kontaktors 7 mit dem Ozonvernichter 8 in Sauerstoff zurückgewandelt.

20

Der Ozonsensor 9 mißt die Ozonkonzentration in der aus dem Kontaktor 7 austretenden Flüssigkeit. Das zur Messung herangezogene ozonhaltige DI-Wasser wird entweder in den Hauptvolumenstrom zurückgeleitet oder mittels einer Abwasserleitung verworfen. Die Vorrichtung 1 zur Erzeugung von ozonisiertem DI-Wasser liefert je nach gewähltem Volumenstrom des DI-Wassers und den Betriebsbedingungen der Anlage eine Ozonkonzentration zwischen 50 ppm und 150 ppm.

25

30

Dem Ozongenerator 3 wird hochreiner Sauerstoff zugeführt, was bei den meisten Ozongeneratoren, die nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung arbeiten, zu einem Abfall der Ozonkonzentration über die Lebensdauer führt. Um diesen Abfall zu vermeiden wird über die Drossel 4  $\text{CO}_2$  in solchen Mengen eingeleitet, daß im  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ -Gemisch Konzentrationen von unter 5000 ppm vorzugsweise 300 bis 1000 ppm erreicht werden. Durch diesen Zusatz zeigt der Ozongenerator 3 über seine Lebensdauer ein stabiles Konzentrationsverhalten. Es kann auch eine größere Menge  $\text{CO}_2$  zugesetzt werden, ist aber nicht notwendig. Es konnte auch gezeigt werden, daß sogar mit einem Zusatz von 50.000 PPM  $\text{CO}_2$  keine nachteiligen metallischen Verunreinigungen mit dem Ozongenerator erzeugt werden.

Das ozonisierte DI-Wasser wird aus der Vorrichtung 1 über die Rohrleitung 11 gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Chemikalien in den Tank 13 geleitet und strömt mit reinigender Wirkung durch die Halbleiterscheiben. Das überströmende Wasser wird von dem Auffangbehälter 14 aufgefangen und über die Abflußleitung 15 abgeführt. Ein solcher Strömungsverlauf wird als "Single Pass" bezeichnet, bei dem das verbrauchte Wasser mit den Chemikalien verworfen wird. Ein solcher Verströmungsverlauf hat den Nachteil, daß der Chemikalienverbrauch hoch ist. Daher kann ein Teil des verbrauchten Wassers über die Filter und Reinigungseinheit 16 im Kreislauf 17 rezirkuliert werden. Eine solche Lösung hat den Nachteil, daß wegen möglicher Verunreinigungen die Flüssigkeit oft gefiltert werden muß. Je nach Anwendungsfall wird die bessere Lösung gewählt.

Die Einrichtung 2 zur Reinigung der Halbleiterelemente nach Fig. 4 ist nur ein Ausführungsbeispiel.

Selbstverständlich können die im Stand der Technik bekannten und teilweise in der Beschreibungseinleitung beschriebenen Reinigungseinrichtungen verwendet werden.

5

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Reinigen von Halbleiterelementen,  
die in einem Tank aufgenommen sind, mit ozoni-  
siertem deionisierten (DI Reinstwasser, bei dem  
in einem Ozongenerator nach dem Prinzip der  
stillen elektrischen Entladung unter Zuführung  
10 von hochreinem Sauerstoff Ozon erzeugt wird, das  
einem von DI-Wasser durchströmten Kontaktor zu-  
geführt wird, wobei das Ozon in dem DI-Wasser  
gelöst wird, und bei dem das ozonisierte DI-  
Wasser gegebenenfalls unter Zuführung von weite-  
15 ren Chemikalien durch den Tank mit den Halblei-  
terelementen zu deren Reinigung geleitet wird  
und das verbrauchte DI-Wasser abgeführt wird,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß dem vom Ozongenerator erzeugten  
20 Ozon/Sauerstoffgemisch CO<sub>2</sub> zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
net, daß das verbrauchte DI-Wasser zumindest  
teilweise gefiltert und rezirkuliert und mit  
frischen ozonisiertem DI-Wasser gemischt wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Reinigung im Tank weitge-  
hend oder völlig unter Luftabschluß durchgeführt  
wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-  
30 durch gekennzeichnet, daß das Ozon dem Kontaktor  
im Gegenstrom zu dem DI-Wasser zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-  
durch gekennzeichnet, daß in den hochreinen Sau-

erstoffstrom, der dem Ozongenerator zugeführt wird, zur Erzielung eines stabilen Konzentrationsverhaltens des Ozongenerators  $\text{CO}_2$  geleitet wird.

- 5            6.    Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\text{CO}_2$  in einer Konzentration von 300 bis 5000 ppm zugeführt wird.
- 10           7.    Anlage zum Reinigen von Halbleiterelementen mit einem die Halbleiterelemente aufnehmenden Behälter, der mit einer Vorrichtung zur Erzeugung von ozonisiertem deionisierten (DI) Reinstwasser über Rohrleitungen verbunden ist und der eine Ablaufleitung für verbrauchtes DI-Wasser aufweist, wobei die Vorrichtung zur Erzeugung des ozonisierten DI-Wassers einen Ozongenerator und einen Kontaktor aufweist, dem DI-Wasser zugeführt wird und der mit dem Ozongenerator verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine  $\text{CO}_2$ -Quelle vorgesehen ist, die zum Einleiten von  $\text{CO}_2$  über ein Ventil mit einer das Ozon/Sauerstoffgemisch führenden Verbindungsleitung zwischen Ozongenerator und Kontaktor verbunden ist.
- 15           8.    Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Ozongenerator eine Zuführleitung für hochreinen Sauerstoff aufweist, die über ein Steuerelement, wie eine Drossel mit der  $\text{CO}_2$  Quelle verbunden ist.
- 20           9.    Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß, der Behälter als Überlaufbehälter mit Auffangvorrichtung für das verbrauchte DI-Wasser ausgebildet ist.
- 25           10.   Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des ver-
- 30

brauchten DI-Wassers über eine Filter- und Reinigungsvorrichtung im Kreislauf geführt ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter gegen die Umgebung abgeschlossen ist.

5

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß CO<sub>2</sub> in einer Konzentration bis zu 10% zugegeben wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



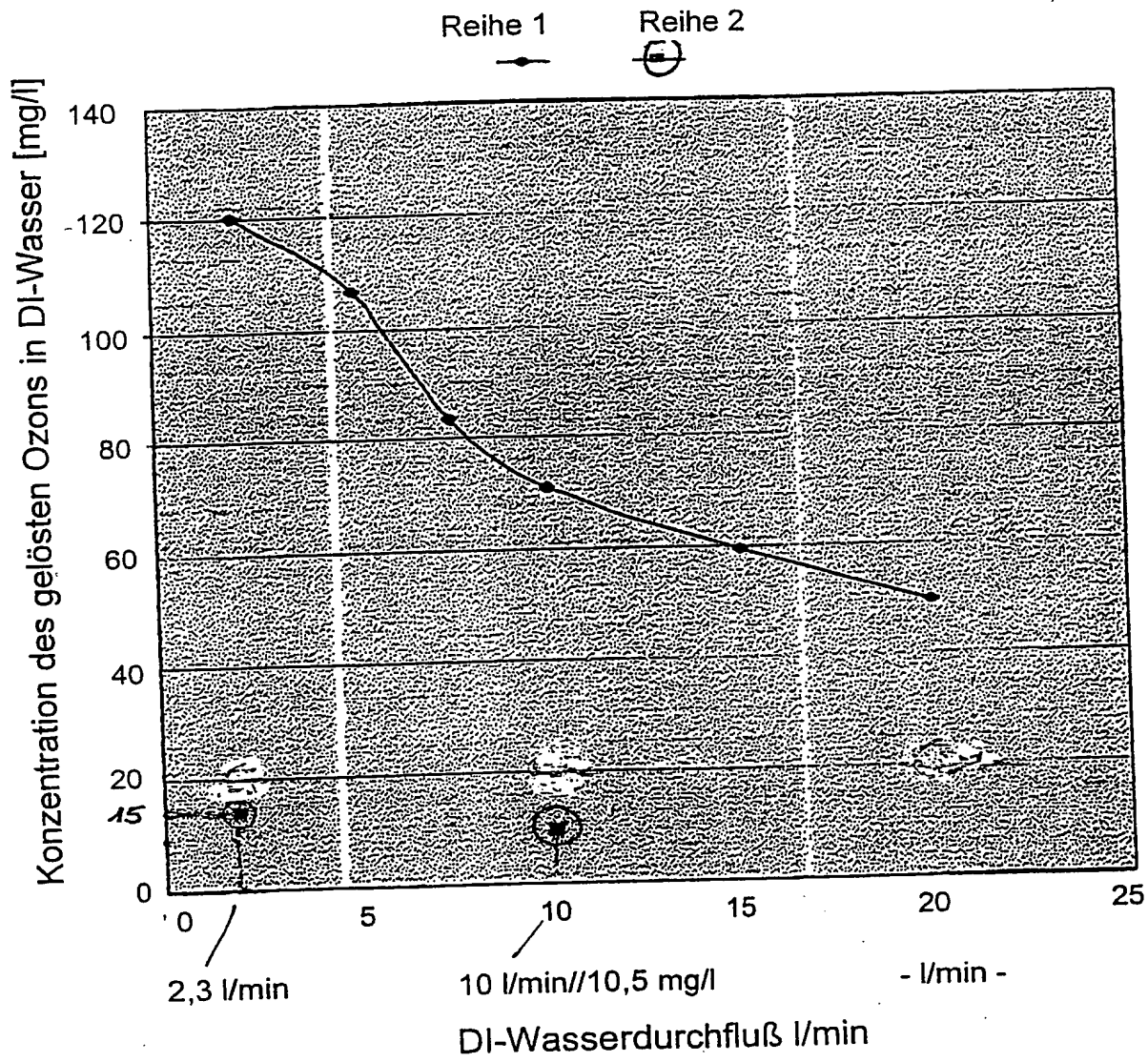


Fig. 1

528 Rec'd PCT/PTO 01 DEC 2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Halbwertszeit von Ozon in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert

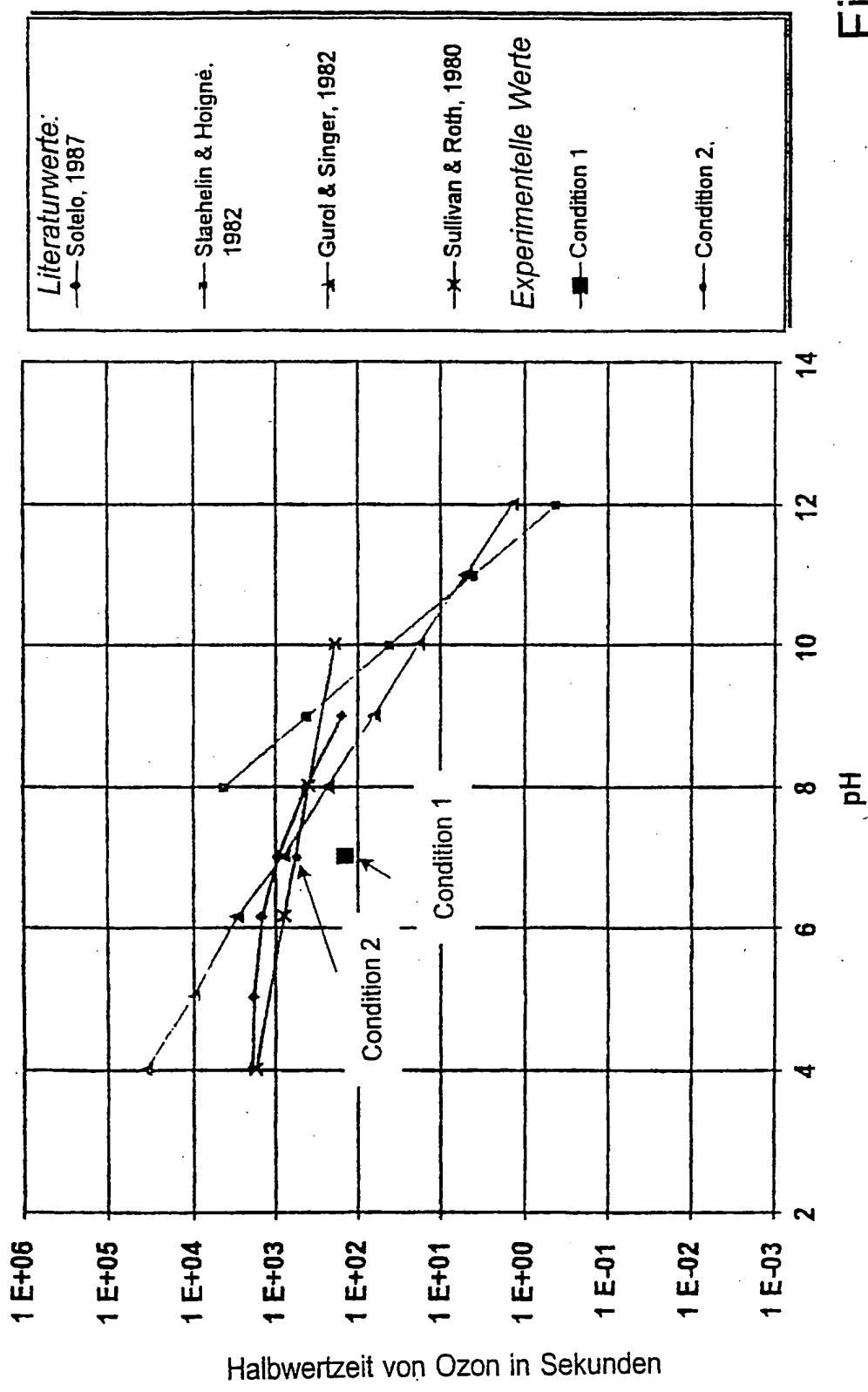


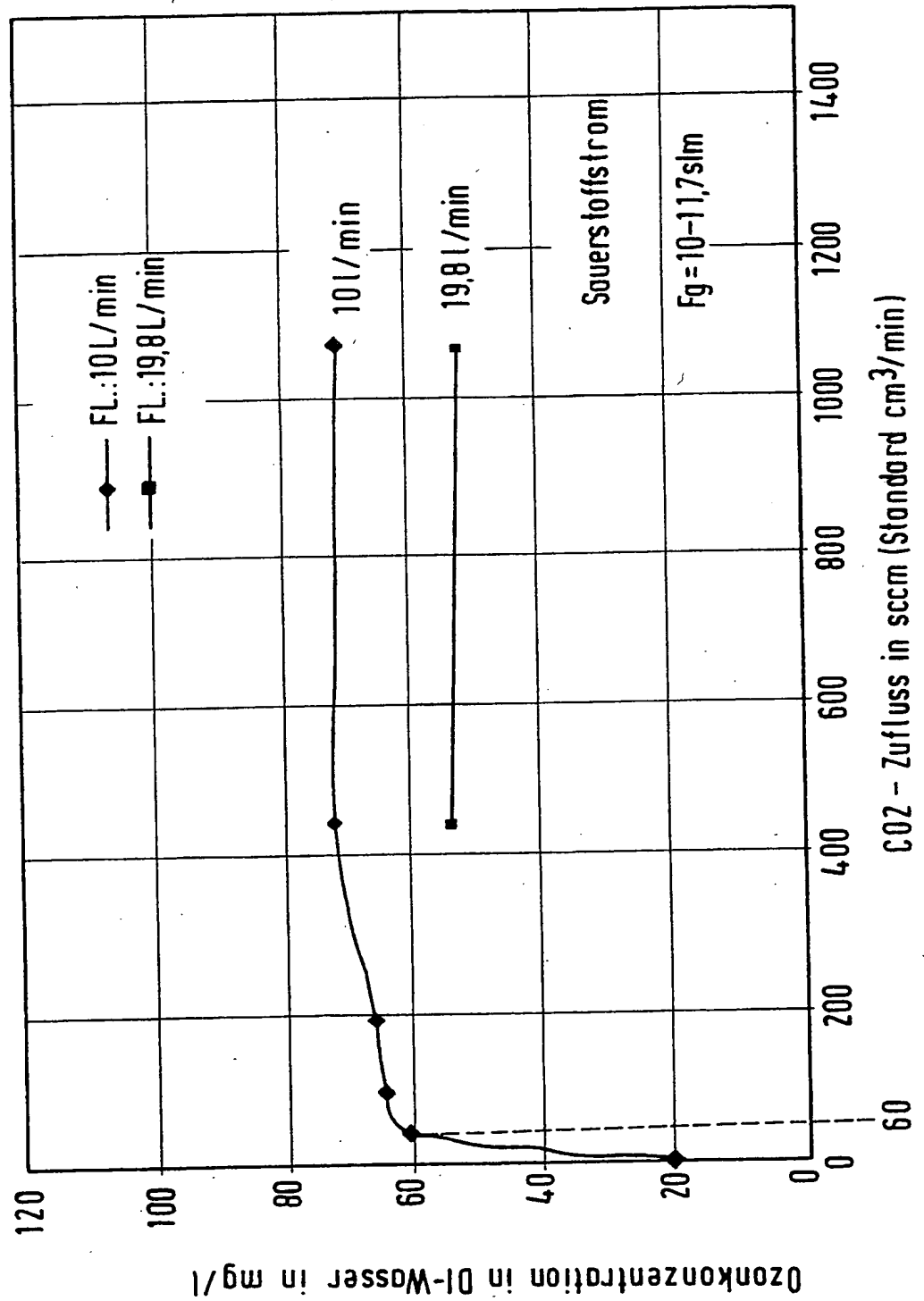
Fig. 2

528 Rec'd PCT/PTO 0 DEC 2000

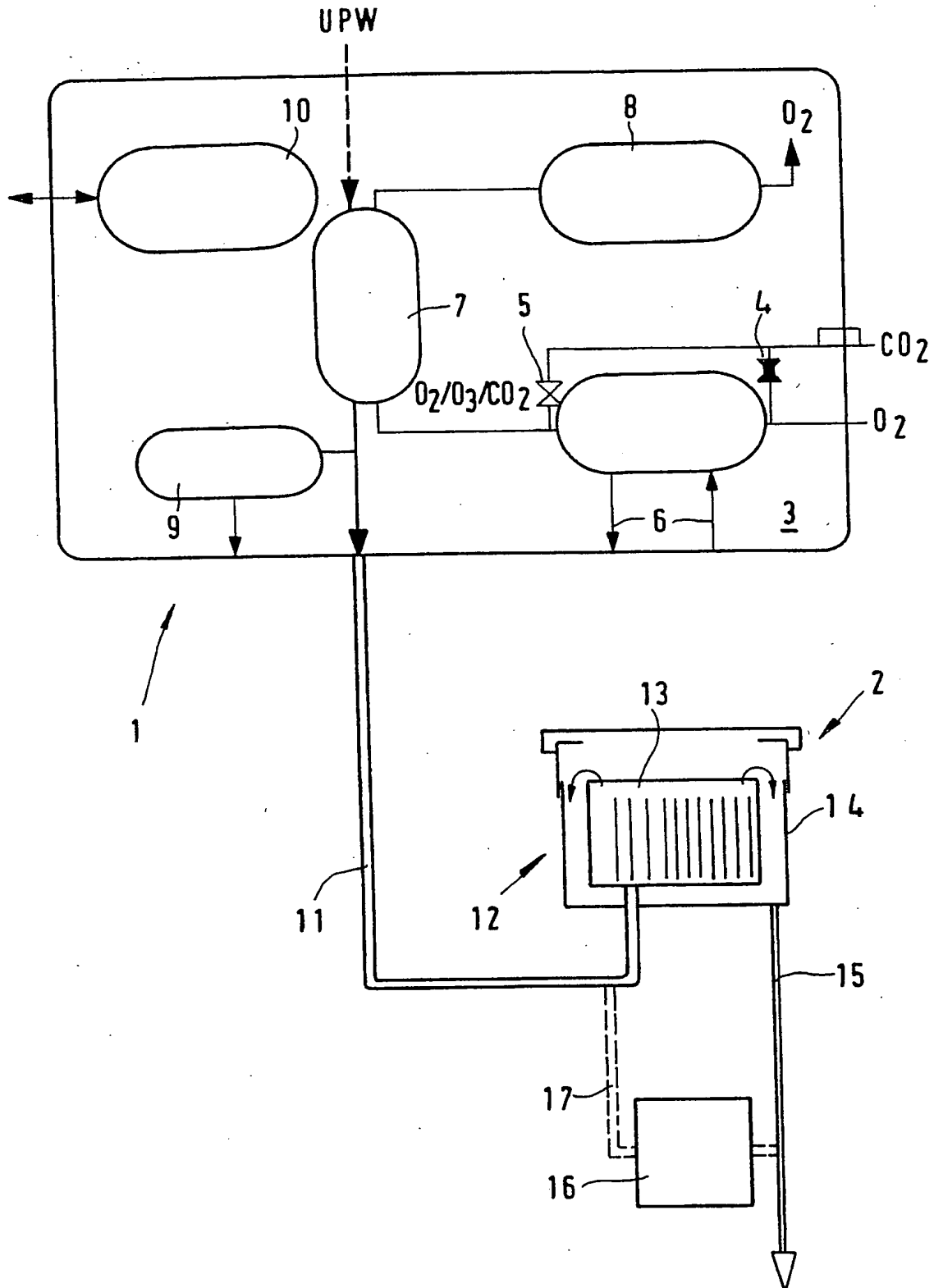
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3/4

FIG. 3



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4/4  
FIG. 4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 99/03893

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B08B3/08 B08B3/10 H01L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B08B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 02895 A (LEGACY SYSTEMS, INC.) 26 January 1995 (1995-01-26) abstract page 5, line 5 - line 7 page 7, line 12 - page 8, line 18 page 10, line 3 - page 11, line 8 page 13, line 5 - line 21 page 15, line 3 - page 16, line 3 page 16, line 24 - page 17, line 2; figures	1,3,7,9, 11,12
A	--- -/--	2,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1999

Date of mailing of the international search report

15/10/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Zee, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 99/03893

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 567 860 A (MITSUBISHI DENKI KK) 3 November 1993 (1993-11-03) column 5, line 11 - line 38 column 6, line 39 - line 46 column 9, line 19 - line 32 column 10, line 43 -column 11, line 14 column 11, line 43 -column 12, line 12 column 13, line 33 - line 44 column 14, line 19 -column 15, line 10 column 17, line 8 - line 18; figures	1,3,7,9, 11,12
A	EP 0 497 247 A (KK TOSHIBA) 5 August 1992 (1992-08-05) claims; figures	1,3,7,9, 11
A	US 5 370 846 A (YOKOMI ET AL) 6 December 1994 (1994-12-06) abstract column 1, line 45 - line 60 column 2, line 67 -column 3, line 11 column 3, line 48 - line 65; figures 1,2	1,5-8,12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 1, EP 99/03893

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9502895 A	26-01-1995	US 5464480 A	07-11-1995
		AU 7332994 A	13-02-1995
		AU 699567 B	10-12-1998
		AU 7887598 A	01-10-1998
		AU 707359 B	08-07-1999
		AU 8949998 A	14-01-1999
		CA 2167283 A	26-01-1995
		CN 1127569 A	24-07-1996
		EP 0708981 A	01-05-1996
		JP 9501017 T	28-01-1997
		US 5776296 A	07-07-1998
		US 5727578 A	17-03-1998
		US 5911837 A	15-06-1999
EP 0567860 A	03-11-1993	JP 5305288 A	19-11-1993
		JP 5305290 A	19-11-1993
		DE 69305411 D	21-11-1996
		DE 69305411 T	15-05-1997
		US 5591349 A	07-01-1997
EP 0497247 A	05-08-1992	DE 69201734 D	27-04-1995
		DE 69201734 T	21-09-1995
		JP 2603020 B	23-04-1997
		JP 5041369 A	19-02-1993
		KR 9600374 B	05-01-1996
		US 5415191 A	16-05-1995
		US 5261966 A	16-11-1993
US 5370846 A	06-12-1994	NONE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 B08B3/08 B08B3/10 H01L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 B08B H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 02895 A (LEGACY SYSTEMS, INC.) 26. Januar 1995 (1995-01-26) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 5 - Zeile 7 Seite 7, Zeile 12 - Seite 8, Zeile 18 Seite 10, Zeile 3 - Seite 11, Zeile 8 Seite 13, Zeile 5 - Zeile 21 Seite 15, Zeile 3 - Seite 16, Zeile 3 Seite 16, Zeile 24 - Seite 17, Zeile 2; Abbildungen	1,3,7,9, 11,12
A	---	2,10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Zee, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
Y	EP 0 567 860 A (MITSUBISHI DENKI KK) 3. November 1993 (1993-11-03) Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 38 Spalte 6, Zeile 39 - Zeile 46 Spalte 9, Zeile 19 - Zeile 32 Spalte 10, Zeile 43 - Spalte 11, Zeile 14 Spalte 11, Zeile 43 - Spalte 12, Zeile 12 Spalte 13, Zeile 33 - Zeile 44 Spalte 14, Zeile 19 - Spalte 15, Zeile 10 Spalte 17, Zeile 8 - Zeile 18; Abbildungen ---	1,3,7,9, 11,12
A	EP 0 497 247 A (KK TOSHIBA) 5. August 1992 (1992-08-05) Ansprüche; Abbildungen ---	1,3,7,9, 11
A	US 5 370 846 A (YOKOMI ET AL) 6. Dezember 1994 (1994-12-06) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 60 Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 11 Spalte 3, Zeile 48 - Zeile 65; Abbildungen 1,2 -----	1,5-8,12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 99/03893

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9502895 A	26-01-1995	US 5464480 A	07-11-1995
		AU 7332994 A	13-02-1995
		AU 699567 B	10-12-1998
		AU 7887598 A	01-10-1998
		AU 707359 B	08-07-1999
		AU 8949998 A	14-01-1999
		CA 2167283 A	26-01-1995
		CN 1127569 A	24-07-1996
		EP 0708981 A	01-05-1996
		JP 9501017 T	28-01-1997
		US 5776296 A	07-07-1998
		US 5727578 A	17-03-1998
		US 5911837 A	15-06-1999
EP 0567860 A	03-11-1993	JP 5305288 A	19-11-1993
		JP 5305290 A	19-11-1993
		DE 69305411 D	21-11-1996
		DE 69305411 T	15-05-1997
		US 5591349 A	07-01-1997
EP 0497247 A	05-08-1992	DE 69201734 D	27-04-1995
		DE 69201734 T	21-09-1995
		JP 2603020 B	23-04-1997
		JP 5041369 A	19-02-1993
		KR 9600374 B	05-01-1996
		US 5415191 A	16-05-1995
		US 5261966 A	16-11-1993
US 5370846 A	06-12-1994	KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





(51) 国際特許分類 <b>H01L 21/304, B08B 3/08, 3/12</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO98/08248</b>  (43) 国際公開日 1998年2月26日(26.02.98)
(21) 国際出願番号                      PCT/JP97/02852  (22) 国際出願日                        1997年8月19日(19.08.97)  (30) 優先権データ 特願平8/237294                      1996年8月20日(20.08.96)                      JP 特願平8/303626                      1996年10月29日(29.10.96)                      JP 特願平8/303627                      1996年10月29日(29.10.96)                      JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION)[JP/J] 〒113 東京都文京区本郷5丁目5番16号 Tokyo, (JP) 株式会社 フロンテック(FRONTTEC INCORPORATED)[JP/J] 〒981-32 宮城県仙台市泉区明通3丁目31番地 Miyagi, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 今岡孝之(IMAOKA, Takashi)[JP/J] 山下幸福(YAMASHITA, Yukinari)[JP/J] 〒335 埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガノ株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 吉田研二, 外(YOSHIDA, Kenji et al.) 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目34番12号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国      CN, KR, US.  添付公開書類 国際調査報告書
<p>(54)Title:    <b>METHOD AND DEVICE FOR WASHING ELECTRONIC PARTS MEMBER, OR THE LIKE</b></p> <p>(54)発明の名称    電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置</p> <div data-bbox="240 1205 1370 1528"> </div> <p>1 ... ultra pure water manufacturing device          3 ... pH adjusting device          30 ... controller</p> <p>(57) Abstract          An electronic parts member, or the like, such as the silicon wafer, etc., is washed with wash water. The wash water is prepared by dissolving a hydrogen gas or ozone gas in ultra pure water and has a negative or positive oxidation-reduction potential. This wash water has remarkably improved detergency for electronic parts. In addition, when the pH of the wash water is adjusted, the electronic parts member can be washed more effectively.</p>		

(57) 要約

シリコンウエハなどの電子部品部材類を洗浄水で洗浄する。この洗浄水は超純水に水素ガスあるいはオゾンガスを溶解させたものであり、負または正の酸化還元電位を有する。このような洗浄水により、洗浄力がアップする。また、洗浄水のpHを調整することで、洗浄をより効果的なものにできる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

## 明 細 書

## 電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置

## 〔技術分野〕

本発明は半導体基板、ガラス基板、電子部品、或いはこれらの製造装置部品等の如き電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置に関する。

## 〔背景技術〕

L S I等の電子部品部材類の製造工程等においては、表面を極めて清浄にすることが求められることがある。例えばL S Iは、シリコンウエハ上に酸化ケイ素の絶縁被膜を形成し、次いでこの被膜上に所定のパターンにレジスト層を設け、レジスト層を設けていない部分の絶縁被膜をエッチング等によって除去して金属シリコンを露出させ、この表面を洗浄した後、目的に応じてp型あるいはn型の元素を導入し、アルミニウム等の金属配線を埋め込む工程（リソグラフィプロセス）を繰り返して素子が製造されるが、p型、n型の元素を導入する際や金属配線を埋め込む際に、金属シリコン表面に、微粒子等の異物や、金属、有機物、自然酸化膜等が付着していると、金属シリコンと金属配線との接触不良や接触抵抗増大により、素子の特性が不良となることがある。このためL S I製造工程において、シリコンウエハ表面の洗浄工程は高性能な素子を得る上で、非常に重要な工程であり、シリコンウエハ上の付着不純物は可能な限り取り除くことが必要である。

従来、シリコンウエハの洗浄は、硫酸・過酸化水素水混合溶液、塩酸・過酸化水素水混合溶液、フッ酸溶液、フッ化アンモニウム溶液等による洗浄と、超純水による洗浄とを組み合わせを行い、シリコンウエハ表面の原子レベルでの平坦性を損なうことなく、シリコンウエハ表面に付着している有機物、微粒子、金属、自然酸化膜等を除去している。

以下の（１）～（１３）は、従来のシリコンウエハの洗浄工程の具体的な一例である。

- (1) 硫酸・過酸化水素洗浄工程；硫酸：過酸化水素水 = 4 : 1（体積比）の混合溶液により、130℃で10分洗浄。
- (2) 超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。
- (3) フッ酸洗浄工程；0.5%のフッ酸により1分洗浄。
- (4) 超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。
- (5) アンモニア・過酸化水素水洗浄工程；アンモニア水：過酸化水素水：超純水 = 0.05 : 1 : 5（体積比）の混合溶液により、80℃で10分洗浄。
- (6) 超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。
- (7) フッ酸洗浄工程；0.5%のフッ酸により1分洗浄。
- (8) 超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。
- (9) 塩酸・過酸化水素水洗浄工程；塩酸：過酸化水素水：超純水 = 1 : 1 : 6（体積比）の混合溶液により、80℃で10分洗浄。
- (10) 超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。
- (11) フッ酸洗浄工程；0.5%のフッ酸により1分洗浄。
- (12) 超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。
- (13) スピン乾燥又はIPA蒸気乾燥

上記(1)の工程では、主にシリコンウエハ表面に付着している有機物の除去を行う。(5)の工程では、主にシリコンウエハ表面に付着している微粒子を除去する。(9)の工程では、主にシリコンウエハ表面の金属不純物を除去する。また(3)、(7)、(11)の工程はシリコンウエハ表面の自然酸化膜を除去するために行うものである。尚、上記各工程における洗浄液には、上記した主目的以外の他の汚染物質除去能力がある場合が多い。例えば(1)の工程で用いる硫酸・過酸化水素水混合溶液は、有機物の他に金属不純物の強力な除去作用も有している。このため、上記したような各洗浄液によって異なる不純物を除去する方法の他に、一種類の洗浄液で複数の不純物を除去するようにした方法もある。

シリコンウエハの洗浄工程において、シリコンウエハ表面に洗浄液や超純水を接触させる方法としては、一般に洗浄液や超純水を貯めた洗浄槽に複数のシリコンウエハを浸漬するバッチ洗浄法と呼ばれる方法が採用されている。しかし、洗浄液の汚染を防止するために洗浄液を循環ろ過しながら洗浄する方法、洗浄液に

よる処理後の超純水によるすすぎ（リンス）方式として、超純水を洗浄槽底部から供給して洗浄槽上部から溢れさせながら行うオーバーフローリンス法、一旦ウエハ全面が超純水に浸漬するまで洗浄槽内に超純水を貯めた後、一気に超純水を洗浄槽底部から排出するクイックダンプリンス法等も採用されている。また近年は、ウエハ表面に洗浄液や超純水をシャワー状に吹き掛けて洗浄する方法や、ウエハを高速回転させてその中央に洗浄液や超純水を吹き掛けて洗浄する方法等の、所謂枚葉洗浄法も採用されている。

上記洗浄液による各洗浄工程の後に行う、超純水による洗浄はウエハ表面に残留する洗浄液等をすすぐ（リンス）ために行うものである。このためリンスに用いる超純水は微粒子、コロイド状物質、有機物、金属イオン、陰イオン、溶存酸素等を極限レベルまで除去した高純度の超純水が使用されている。この超純水は洗浄液の溶媒としても用いられている。

ところで、近年LSIの集積度は飛躍的に向上し、このため初期の頃にはLSI製造工程におけるリソグラフィプロセスが数回程度であったものが、20回から30回にも増大し、ウエハの洗浄回数もリソグラフィプロセスの増大に伴って増加している。このためウエハの洗浄に用いる洗浄液や超純水の原材料コスト、使用後の洗浄液や超純水の処理コスト、更には高温での洗浄処理によってクリーンルーム内に生じた洗浄液ガスをクリーンルーム内から排出するためのコスト等が増大し、製品コストの上昇につながっている。

上記LSI製造工程において、シリコンウエハの表面に付着した微粒子は、LSIの歩留りを著しく低下させるため、ウエハ表面からの微粒子の除去は特に重要な課題である。従来シリコンウエハ表面に付着した微粒子を洗浄するには、アンモニア・過酸化水素水混合溶液が用いられている。しかしながら、アンモニアと過酸化水素とは反応してこれら以外の化学種が生成しているが、これらの化学種がどのような洗浄作用を示すかは解明されておらず、アンモニア・過酸化水素水混合溶液の組成、比率等をどのようにすれば最適な洗浄効果が得られるかという科学的な知見は得られていない。このためウエハ表面の微粒子を確実に洗浄除去するために、必要以上に高濃度のアンモニア・過酸化水素水混合溶液を使用しているのが現状である。即ち、ウエハ表面の微粒子を除去するには、通常、アル

カリ溶液を用いてエッチングを行えば良いが、一旦、ウエハ表面に分離した微粒子をウエハ表面に再付着させないようにする必要がある。再付着防止のためには、ウエハ表面と微粒子の表面電位を同符号化し、電氣的に反発させれば良く、そのためには洗浄液のpHを高くして強アルカリ性にする必要があった。またこのように強アルカリ性薬液を用いるとウエハ表面が必要以上に荒れるため、洗浄液に過酸化水素水を添加し、過酸化水素水の作用で表面に酸化膜を形成し、ウエハ表面の荒れを防ぐ必要があった。この結果、必要以上に多量の薬品を消費するとともに、すすぎ用の超純水の使用量増大や、排水処理コスト増大を伴うという問題があった。

また、上記したように従来の洗浄プロセスにおいて、シリコンウエハ表面に形成される自然酸化膜をフッ酸洗浄によって除去した後、超純水ですすぎを行っている。しかし、この超純水によるすすぎを行うと、以下のような幾つかの問題が生じる虞れがあった。

まず、溶存酸素によるシリコンウエハ表面の酸化を防止するために、超純水としては溶存酸素濃度を10ppm以下に脱ガスしたものが使用されている。しかし、通常、洗浄槽は気密構造となっていないため、洗浄槽内で大気中の酸素ガスが超純水中に瞬時に溶解する（溶存酸素濃度が100ppm程度までに上昇する）。このような超純水を用いて洗浄を行うとシリコンウエハ表面が酸化され易い。特に酸化され易いn+シリコンの場合には、数オングストロームもの酸化膜が容易に形成されてしまう。

また、大気中の酸素ガスが超純水へ溶解することに起因した上記問題を解決するために洗浄槽を気密構造に構成することも考えられる。この場合においても、中性の超純水中には水酸イオンが1リットルあたり $10^{-7}$ モル存在し、この水酸イオンによってシリコンウエハ表面がエッチングされ、深さ数オングストロームにもおよぶ表面荒れを生じ易いという問題があった。また水酸イオンによってエッチングされたシリコンがシリコンウエハ表面に付着して、シリコンウエハ表面にくもり等を生じるといった問題があった。

さらに、上記LSI等の洗浄工程において、シリコンウエハ表面に付着した有機物分子は、LSIの性能を劣化させ、LSIの歩留りを著しく低下させる。ま

た有機物が被膜状となって、その被膜の内側に金属不純物や微粒子が付着していたり、自然酸化膜が形成されていたりすると、フッ酸洗浄、塩酸過酸化水素水洗浄、アンモニア過酸化水素水洗浄等を行っても、十分に金属不純物や微粒子、自然酸化膜等を除去することができないという問題があった。

このため、従来から行われている洗浄工程では、その第一番目に有機物の除去を行っているのが普通である。有機物の除去には、従来、上記した例におけるような硫酸過酸化水素水洗浄を行う方法が主として採用されていた。しかし、数十%という濃厚な硫酸過酸化水素水を用いるため、薬品（硫酸及び過酸化水素水）使用量がかさむとともに、洗浄後のすすぎを行うために多量の超純水を必要とする。このため硫酸過酸化水素水調製に用いる薬品コストが高くなるだけでなく、使用済の硫酸過酸化水素水の処理や、すすぎに用いた超純水の廃棄処理のために大規模な廃液・廃水処理施設が必要となり、このような処理施設の設置コスト、運転コストも膨大となるため製品の製造コストを引き上げてしまうという問題がある。また硫酸過酸化水素水洗浄は、高温下で行うため熱源が必要となるばかりか、処理薬品のガスが発生するため、クリーンルーム内から薬品ガスを排出する必要がある、この結果、熱源や排気のためのコストもかかるという問題があった。

一方、最近ではオゾンガスを溶解した超純水によって洗浄して有機物を除去する方法も実用化され始めており、例えば2～10ppmのオゾンガスを溶解した超純水で、室温下で10分程度洗浄する方法も提案されている。しかしながら、オゾンガスを溶解した超純水によって室温下で洗浄する方法では、有機物の付着量が多い場合や、有機物が難分解性のものの場合等には、有機物を十分に除去することが困難であり、長時間の洗浄を行っても有機物が残留する虞れがあった。

#### [発明の開示]

本発明者等は上記の問題点を解決するため種々検討した結果、洗浄液の酸化還元電位に着目し、液の酸化還元電位が表面電位にどのように影響を及ぼすかにつき研究を行った。その結果、液の酸化還元電位が還元性の領域にある場合は、pHが中性付近でもウエハ表面及び微粒子の表面電位をマイナスに帯電させることができ、電氣的反発による微粒子の再付着防止を実現できるという知見を得、こ

の知見に基づき本発明を完成するに至った。本発明は、洗浄に要する洗浄液や超純水の使用量の低減化に寄与でき、しかも微粒子の再付着を防止して従来よりも低温でも確実な洗浄を行うことができる電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置を提供することを目的とするものである。

また、本発明者等は上記の問題点を解決するため種々検討した結果、超純水に水素ガスを溶解せしめて、負の酸化還元電位を有するようにするとともに、pHを7未満の酸性側に調整した酸性洗浄液を用いると、溶存酸素によるシリコンウエハ表面の酸化膜形成の虞れがないとともに、シリコンウエハの表面荒れも防止できるという知見を得、この知見に基づき本発明を完成するに至った。本発明は、シリコンウエハ等の電子部品部材類の表面に酸化膜や表面荒れを生じることなく、確実な洗浄を行うことができる電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置を提供することを目的とするものである。

さらに、本発明者等は上記の問題点を解決するため種々検討した結果、単にオゾンガスを溶解した超純水で洗浄するだけでなく、超純水にオゾンガスを溶解したアルカリ性洗浄液で洗浄することにより、容易且つ確実な有機物除去が行えることを見出し、このような知見に基づき本発明を完成するに至った。本発明は、洗浄に要する薬品や超純水の使用量の低減化に寄与でき、しかも低温においても電子部品部材類の表面の有機物を確実かつ容易に除去することのできる電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置を提供することを目的とするものである。

本発明は、電子部品あるいはこれの製造装置の部品などの電子部品部材類の洗浄方法であって、電子部品部材類を、超純水に水素ガスを溶解した洗浄液であって、負の酸化還元電位を有する洗浄液により洗浄することを特徴とする。

また、前記水素ガスを溶解した洗浄液のpHが7以上、11未満であることが好適である。このように、水素ガスを溶解し、液の酸化還元電位を還元性の領域にした場合においては、pHが中性からアルカリ性領域においてウエハ表面及び微粒子の表面電位をマイナスに帯電させることができる。従って、電氣的反発による微粒子の再付着防止を実現できる。従って、微粒子の再付着を防止して、洗浄に要する洗浄液や超純水の使用量の低減化に寄与でき、しかも微粒子の再付着を防止して従来よりも低温でも確実な洗浄を行うことができる。



また、前記水素ガスを溶解した洗浄液を酸性とする発明においては、pHが7未満、3以上であることが好適である。超純水に水素ガスを溶解し、負の酸化還元電位を有するようにするとともに、pHを7未満の酸性側に調整した酸性洗浄液を用いると、溶存酸素によるシリコンウエハ表面の酸化膜形成を抑制することができる。また、シリコンウエハの表面荒れも防止できる。従って、本発明により、シリコンウエハ等の電子部品部材類の表面に酸化膜や表面荒れを生じることなく、確実な洗浄を行うことができる。

また、前記洗浄液が0.05ppm以上の水素ガスを溶解していることが好適である。

また、本発明は、電子部品あるいはこれの製造装置の部品などの電子部品部材類の洗浄方法であって、電子部品部材類を、超純水にオゾンガスを溶解した洗浄液であって、正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液により洗浄することを特徴とする。超純水にオゾンガスを溶解したアルカリ性洗浄液で洗浄することにより、有機物除去が容易且つ確実に行える。従って、洗浄に要する薬品や超純水の使用量の低減化に寄与でき、しかも低温においても電子部品部材類の表面の有機物を確実かつ容易に除去することができる。

また、前記アルカリ性洗浄液が、0.05ppm以上のオゾンガスを溶解していることが好適である。

また、このオゾンを含む洗浄液のpHが7を超え、11以下であることを特徴とする。

また、上述の水素ガスまたはオゾンが溶存した洗浄液は、溶存酸素濃度が10ppm未満となるように脱ガスされた超純水を用いるものであることが好適である。

また、前記電子部品部材類の前記洗浄液による洗浄を超音波を照射しながら行うことが好適である。

また、照射する超音波の周波数は30kHz以上であることが好適である。

また、超音波を照射する場合には、前記洗浄液が、さらに稀ガスを溶解していることが好適である。

また、前記洗浄液の温度を、20℃～60℃に温度調整して洗浄することが好

適である。

また、前記水素ガスまたはオゾンガスをガス透過膜を介して超純水に溶解させることが好適である。

また、本発明に係る電子部品部材の洗浄装置は、上述のような方法を実施するためのものである。

このような本発明によれば、ガスの溶解により超純水の洗浄水の酸化還元電位を変更するとともに、用途に応じて適切なpHにすることによって、洗浄効果を高めることができる。ガス溶解前の脱ガス処理により洗浄液の性状をより適切なものにできる。また、洗浄時における加温、超音波の照射などにより、洗浄をより効果的なものにできる。

#### [図面の簡単な説明]

図1は、本発明の第1及び第2実施例の洗浄装置の構成を示す図である。

図2は、本発明に好適なガス溶解槽の構成を示す図である。

図3は、本発明に好適なpH調整装置の構成の一例を示す図である。

図4は、本発明に好適なpH調整装置の構成の他の例を示す図である。

図5は、本発明の第3実施例の洗浄装置の構成を示す図である。

#### [発明を実施するための最良の形態]

本発明において、洗浄の対象となる電子部品部材類（被洗浄物）としては、電子部品製造分野等において用いられる種々の部品、材料等が挙げられ、例えばシリコン基板、III-V族半導体ウエハ等の半導体基板、液晶用ガラス基板等の基板材料、メモリ素子、CPU、センサー素子等の電子部品等の完成品やその半製品、石英反応管、洗浄槽、基板キャリア等の電子部品製造装置用部品等が例示される。本発明において、超純水とは、工業用水、上水、井水、河川水、湖沼水等の原水を凝集沈殿、ろ過、凝集ろ過、活性炭処理等の前処理装置で処理することにより、原水中の粗大な懸濁物質、有機物等を除去し、次いでイオン交換装置、逆浸透膜装置等の脱塩装置を主体とする一次純水製造装置で処理することにより、微粒子、コロイド物質、有機物、金属イオン、陰イオン等の不純物の大部分を除去し、更

にこの一次純水を紫外線照射装置、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜や逆浸透膜を装着した膜処理装置からなる二次純水製造装置で循環処理することにより、残留する微粒子、コロイド物質、有機物、金属イオン、陰イオン等の不純物を可及的に除去した高純度純水を指し、その水質としては、例えば電気抵抗率が $17.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、全有機炭素が $100\text{ }\mu\text{g C/リットル}$ 以下、微粒子数（粒径 $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以上のもの）が $50\text{ ケ/ミリリットル}$ 以下、生菌数が $50\text{ ケ/リットル}$ 以下、シリカが $10\text{ }\mu\text{g SiO}_2\text{/リットル}$ 以下、ナトリウムが $0.1\text{ }\mu\text{g Na/リットル}$ 以下のものを指す。また本発明において超純水製造装置とは、前記した前処理装置、一次純水製造装置、二次純水製造装置を組み合わせたものを指す。

尚、一次純水製造装置の後段に、真空脱気装置やガス透過膜を用いた膜脱気装置等の脱気装置が追加される場合も含み、また原水としては、工業用水、上水、井水、河川水、湖沼水などに工場内で回収された各種回収水を混合したものが用いられることもある。

#### [第1実施例]

図1は本発明の電子部品部材類の洗浄装置の一例を示し、図中、1は超純水製造装置、2はガス溶解槽、3はpH調整装置、4は洗浄槽を示す。この装置には更に必要に応じ、超純水製造装置1で製造された超純水中に溶解しているガスを除去するための脱ガス装置5、洗浄槽4内で洗浄される被洗浄物6に超音波を照射するための超音波照射装置7が設けられる。

超純水製造装置1には、前処理装置と、一次純水製造装置と、二次純水製造装置が含まれる。そして、前処理装置は、原水を凝集沈殿装置、砂ろ過装置、活性炭ろ過装置で処理する。一次純水製造装置は、この前処理水を逆浸透膜装置、2床3塔イオン交換装置、混床式イオン交換装置、精密フィルターで処理して一次純水を得る。二次純水製造装置は、一次純水に紫外線照射、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜処理を施して、一次純水中に残留する微粒子、コロイド物質、有機物、金属イオン、陰イオン等を除去する。

上記超純水製造装置1で製造される超純水は、例えば下記表1に示す水質を有

しているものが好ましく、このような水質の超純水であれば、超純水中の汚染物質がウエハ表面に付着することはないとされている。

[表 1]

電気抵抗率	18.0 M $\Omega$ ・cm以上
全有機炭素	10 $\mu$ gC/リットル以下
微粒子数	10 ケ/ミリリットル以下 (粒径0.07 $\mu$ m以上)
生菌数	10 ケ/リットル以下
シリカ	1 $\mu$ gSiO <sub>2</sub> /リットル以下
ナトリウム	0.01 $\mu$ gNa/リットル以下
鉄	0.01 $\mu$ gFe/リットル以下
銅	0.01 $\mu$ gCu/リットル以下
塩化物イオン	0.01 $\mu$ gCl/リットル以下
水素イオン濃度 (pH)	7
酸化還元電位	+50mV (対NHE)

上記超純水製造装置 1 で製造された超純水には、ガス溶解槽 2 において水素ガスが溶解されるが、その前に超純水中に溶解しているガスを脱ガス装置 5 において除去しておくことが好ましい。この脱ガス装置 5 においては、特に超純水中に溶存している酸素ガス、窒素ガス、炭酸ガスを除去することが好ましく、これらの 1 種又は 2 種以上の溶存ガス濃度が 10 ppm 未満、好ましくは 2 ppm 以下となるように脱ガスしておくことが好ましい。尚、溶存ガス濃度が 10 ppm 以上となると洗浄時に気泡が発生して被洗浄物に気泡が付着し、気泡が付着した部分の洗浄効果が低下する傾向となる。脱ガス装置 5 において、超純水中の溶存ガスの脱ガスを行う方法としては、ガス透過膜を介して真空脱ガスする方法が好ましい。

脱ガス装置 5 において、溶存している酸素ガス、窒素ガス、炭酸ガス等を脱ガスした超純水には、ガス溶解槽 2 において水素ガスが溶解される。ガス溶解槽 2 において超純水に水素ガスを溶解して得た洗浄液は、負の酸化還元電位を有するが、洗浄液中の溶存水素ガス濃度は、25℃、1 気圧下で 0.05 ppm 以上で、特に 0.8 ~ 1.6 ppm であることが好ましい。尚、溶存水素ガス濃度が 0.05 ppm 未満であると、液の酸化還元電位を還元電位側とすることが不充分となることが多く、結果として後述する実施例における表 2 に示すように被洗浄体表面の微粒子の除去効果が低下する傾向となる。

すなわち、微粒子の除去効果を十分に得たい洗浄の場合には、超純水に水素ガスを溶存した洗浄液についてその pH を中性からアルカリ性にしたものが好適であるといえる。また、pH については、8 以上に調整することによって、微粒子除去効果として十分なものが得られることがわかる。

超純水に水素ガスを溶解させる方法としては、超純水にガス透過膜を介して水素ガスを注入して溶解する方法、超純水中に水素ガスをバブリングして溶解させる方法、超純水中にエジェクターを介して水素ガスを溶解させる方法、ガス溶解槽 2 に超純水を供給するポンプの上流側に水素ガスを供給し、ポンプ内の攪拌によって溶解させる方法等が挙げられる。ガス溶解槽 2 において超純水に溶解せしめる水素ガスは、超純水を電気分解して生成させた高純度水素ガスを用いることが好ましい。

図2は超純水を電気分解して得た水素ガスを、ガス溶解槽2において超純水中に溶解させる場合の一例を示す。この例では超純水にガス透過膜を介して水素ガスを注入して溶解する。図2において、8は超純水電解装置で、超純水供給管9から超純水電解装置8に導入された超純水は、該電解装置8内で電気分解され、電解装置8のカソード室で生成した高純度水素ガスは、水素ガス供給管10によりガス溶解槽2に送られる。ガス溶解槽2にはガス透過膜11が設けられ、超純水供給管12からガス溶解槽2に供給される超純水に、ガス透過膜11を介して前記超純水電解装置8から供給される水素ガスが溶解され、水素ガスを溶解した超純水は、供給管13からpH調整装置3に送られる。尚、図2において14は電気分解した後の超純水を排出する排水弁、15はガス溶解槽2内の水素ガス圧を測定する圧力計、16はガス溶解槽2に供給した水素ガスを排気処理するための排気処理装置、17は供給水素ガス量制御用の制御バルブである。

ガス溶解槽2において水素ガスを溶解せしめた洗浄液は、pH調整装置3においてpHを調整される。洗浄液のpHは7以上に調整することが好ましく、より好ましくは7以上、11未満、特に好ましくは8～10に調整する。pHを調整するためには、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液や、アンモニアガス等の如きアルカリのガス等が用いられるが、アンモニア水やアンモニアガスを用いると、水酸イオン（ $\text{OH}^-$ ）の対イオンとして金属イオン、有機物イオンが存在せず、対イオンが揮発性であるため洗浄対象物に不純物が付着しない点で好ましい。尚、pHが7未満であると後述する実施例における表2に示すように、被洗浄表面の微粒子の除去効果が低下する傾向となる。またpHが11以上となると、後述する実施例における表2及び表3に示すように、被洗浄表面が荒れる傾向となる。なお、pH調整装置3としては、図3、4に示すものが採用できる。

pH調整装置3にてpHを調整された洗浄液は、洗浄槽4に送られるが、上記したように洗浄液は、水素ガスを好ましくは0.05ppm以上溶解してなり、且つpHが7以上であることが好ましい。このため、洗浄槽4に洗浄液を供給する洗浄液供給管22の途中に、酸化還元電位計18、溶存水素濃度計19、水素

イオン濃度計 20 を設け、洗浄液中の酸化還元電位、溶存水素濃度及び pH を常時監視し、ガス溶解槽 2 において超純水に溶解させる水素ガス量及び pH 調整装置 3 において添加するアルカリ量を制御するように構成することが好ましい。これら制御は、制御装置 30 が行う。なお、制御装置 30 は、制御対象ごとに別に設けてもよい。

洗浄槽 4 において被洗浄物 6 を前記洗浄液によって洗浄する方法としては、洗浄液中に被洗浄物 6 を浸漬して洗浄するバッチ洗浄法、洗浄液を循環させながら被洗浄物 6 と接触させて洗浄する循環洗浄法、洗浄槽 4 の底部側から洗浄液を供給し、洗浄槽 4 の上部からオーバーフローさせながら洗浄するフロー洗浄法、被洗浄物 6 に洗浄液をシャワー状に吹き掛けて洗浄する方法、高速回転させた被洗浄物 6 に洗浄液を吹き掛けて洗浄する方法等が挙げられる。

洗浄槽 4 にはヒータ 21 が設けられ、必要に応じて洗浄液の温度を調整できるようになっている。より優れた洗浄効果を得るために、洗浄液を 20～60℃に温度調節して洗浄することが好ましい。また洗浄時に超音波照射を併用するとより効果的である。超音波照射装置 7 から発生する超音波としては 30 kHz 以上の周波数のものが好ましい。超音波を照射する場合、例えばバッチ洗浄法では洗浄槽 4 内に供給した洗浄液に被洗浄物 6 を浸漬した状態で照射する等の方法が採用され、洗浄液を被洗浄物 6 にノズル等から吹き掛けて洗浄する方法の場合には、洗浄液噴射ノズルの上流部において洗浄液に超音波を照射する方法が採用される。

洗浄時に超音波照射を併用する場合、洗浄液中には更に稀ガスを溶解していることが好ましい。稀ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンの 1 種又はこれらの 2 種以上の混合物が挙げられ、稀ガスは 0.05 ppm 以上洗浄液中に溶解していることが好ましい。稀ガスの溶解は、超純水中に溶存している酸素ガス、窒素ガス、炭酸ガス等を脱ガス装置 5 において脱ガスした後の工程で行うことが好ましく、超純水に水素ガスを溶解させるガス溶解槽 2 において水素ガスの溶解と同時に又は連続して行うことが好ましい。稀ガスを溶解させる方法としては、超純水に水素ガスを溶解させるための方法と同様の方法を採用することができる。

尚、本発明の洗浄装置は、超純水や洗浄液中に大気中の酸素、窒素、炭酸ガス

等のガス成分が混入するのを防止するため、ガスシール構造を有していることが好ましい。また上記した例ではガス溶解槽2において超純水に水素ガスを溶解した後、pH調整装置3にてpH調整を行う場合について示したが、pH調整を行った後に水素ガスを溶解するようにしても良い。

上記の如く、超純水に水素ガスを溶解してなる、負の酸化還元電位を有する洗浄液で表面の微粒子が洗浄されたウエハは、超純水によるすすぎを行った後、例えば表面の金属除去工程等に移される。

#### [第1実施例についての具体例]

以下、具体例を挙げて第1実施例を更に詳細に説明する。

#### 実施例1-1～1-8、比較例1-1～1-3

6インチのシリコンウエハ(n-Si100)を、0.5%希フッ酸溶液に10分間浸漬した後、オーバーフローリンス法によって超純水で5分間すすぎ、次いでこのウエハを、10000ヶ/ミリリットルとなるように平均粒径1 $\mu$ mのアルミニウム粒子を超純水に添加して調整した汚染液に10分間浸漬した後、オーバーフローリンス法によって超純水で5分間すすぎ、スピンドライ乾燥したものをサンプルとした。このサンプル25枚を、それぞれ表2に示す洗浄液を用いて、950kHz、1200Wの超音波を照射しながら同表に示す条件で洗浄し、更に超純水で5分間すすぎ、スピンドライ乾燥した。

実施例1-1の洗浄液は、水素ガスを溶解した超純水をpH未調整のまま使用し、実施例1-2～1-5及び実施例1-7の洗浄液は、水素ガスを溶解した超純水のpHをアンモニアで調整して使用し、実施例1-6の洗浄液は水素ガス及びアルゴンを溶解した超純水のpHをアンモニアで調整して使用し、実施例1-8の洗浄液は炭酸ガス及び水素ガスを溶解した超純水を使用した。また比較例1-1の洗浄液は超純水のみを使用し、比較例1-2の洗浄液は水素ガスを溶解していない超純水にアンモニア及び過酸化水素水を溶解して使用し、比較例1-3の洗浄液は水素ガスを溶解していない超純水に過酸化水素水を溶解して使用した。尚、洗浄槽容量は10リットルで、バッチ式オーバーフロー方式の場合の洗浄液のオーバーフロー量は、1リットル/分とした。アルミニウム粒子で汚染したウ



エハを洗浄する前と、洗浄した後のウエハ表面に付着しているアルミニウム粒子の数、洗浄後のウエハ表面の粗度を表2にあわせて示す。

尚、ウエハ表面の粒子数は、レーザー散乱式ウエハ表面付着粒子検査装置（TOPCON製：WH-3）により、 $0.2\mu\text{m}$ 以上の微粒子について測定し、25枚のウエハの平均値を示した。

またウエハ表面の粗度は、原子間力顕微鏡（セイコー電子製：AFM-SPI・3600）で測定し、

○・・・・中心線平均あらさ（RMS） $5\text{\AA}$ 未満

×・・・・中心線平均あらさ（RMS） $5\text{\AA}$ 以上

として評価した。

（以下余白）

[表 2]

実 施 例	洗 浄 液 の 性 状						ウエハ表面の粗度							
	存在ガス濃度 (ppm)					pH		組 成						
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar									
1	<1	<1	<1	0.8	—	7	pH未調整の 洗浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10	洗浄時間 (分)	洗浄前	洗浄後	○
2	<1	<1	<1	0.8	—	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7800	21	○
3	<1	<1	<1	0.8	—	11.5	アンモニア含 有(50ppm) 洗 浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7695	25	×
4	<1	<1	<1	0.07	—	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7888	29	○
5	<1	10.1	<1	0.8	—	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7690	134	○
6	<1	<1	<1	0.8	添加	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7502	25	○
7	<1	<1	<1	0.03	—	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7700	1300	○
8	<1	<1	10	0.8	—	6	原液含有洗浄 液	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7650	1100	○
9	<1	<1	<1	0	—	7	超純水のみ	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7860	3500	○
10	<1	<1	<1	0	—	10	4.1%アンモニ ア・4.3%過酸 化水素混合水	パッチ式	65℃	10		7509	380	○
11	<1	<1	<1	0	—	8	4.3%過酸化水 素水	パッチ式オー バーフロー方 式	室温	10		7505	1500	○

実施例 1-9 ~ 1-13、比較例 1-4 ~ 1-6

上記実施例と同様のシリコンウエハを、同様にしてフッ酸溶液で洗浄後、アルミニウム粒子を含む汚染液で処理して調整したサンプル 25 枚を、それぞれ表 3 に示す洗浄液を用いて同表に示す条件で洗浄し、更に超純水で 5 分間すすぎ、スピンドライ乾燥した。

実施例 1-9 の洗浄液は、水素ガスを溶解した超純水を pH 未調整のまま使用し、実施例 1-10 ~ 1-13 の洗浄液は、水素ガスを溶解した超純水をアンモニアで pH 調整して使用した。また比較例 1-4、比較例 1-5、比較例 1-6 の洗浄液は、それぞれ前記比較例 1-1、比較例 1-2、比較例 1-3 の洗浄液と同じものを用いた。洗浄槽は前記実施例と同様の容量とし、バッチ式オーバーフロー方式の場合の洗浄液のオーバーフロー量も 1 リットル/分とした。尚、実施例 1-9 ~ 1-13、比較例 1-4 ~ 1-6 では、洗浄時に超音波照射は行なわなかった。アルミニウム粒子で汚染した洗浄前後のウエハ表面の付着アルミニウム粒子数、洗浄後のウエハ表面の粗度を表 3 にあわせて示す。

(以下余白)

[表 3]

	洗 浄 液 の 性 状						洗 浄 条 件			ウエハ表面への付着アルミニウム粒子数 (個)		ウエハ表面の粗度		
	溶存ガス濃度 (ppm)				酸価還元電位 mV (25℃)	pH	組 成	洗浄方法	液 温	洗浄時間 (分)	洗浄前		洗浄後	
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>										
実 施 例	9	<1	<1	0.8	—	280	7	pH未調整の パーフロ式 洗浄液	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	8000	820	○
	10	<1	<1	0.8	—	600	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	7800	150	○
	11	<1	<1	0.8	—	690	11.5	アンモニア含 有(50ppm) 洗 浄液	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	7695	160	×
比 較 例	12	<1	<1	0.07	—	560	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	7888	165	○
	13	<1	<1	0.8	—	566	8	アンモニア含 有(0.02ppm) 洗浄液	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	7690	55	○
比 較 例	14	<1	<1	0	—	1400	7	超純水の力	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	7860	6500	○
	5	<1	<1	0	—	1450	10	4.1%アンモニ ア・4.3%過酸 化水素混合水	パーフロ式	65℃	10	7509	950	○
比 較 例	6	<1	<1	0	—	1600	8	4.3%過酸化水 素水	パーフロ式オー バーフロ式	室 温	10	7505	3800	○

第1実施例の洗浄方法によれば、従来法のような大量の洗浄液を使用せずとも、従来法と同等乃至はそれ以上の洗浄効果を得ることができるため、洗浄液に用いる原料や超純水にかかるコストの低減化を図ることができるとともに、使用済の洗浄液等を処理するためのコスト等も低減化でき、この結果、従来の洗浄法を採用した場合に比べ、製品コストの低減化に貢献できる。本発明の洗浄方法は、アンモニア・過酸化水素水混合溶液により洗浄する従来法に比べ、シリコンウエハ表面の微粒子を、より低いpHでも効果的に除去できるため、従来法のように必要以上に多量のアンモニア水を消費しなくても済み、原料コストの低減化はもとより、排液の処理装置への負担を軽くすることができ、排液処理装置の小型化、処理費用の低減化を図ることができる。また従来法よりも低いpHで処理が行えるため、アルカリによるシリコンウエハ表面の荒れを防止するための過酸化水素を併用しなくても良く、原料コストや廃液の処理コストの更なる低減化に貢献できる等の種々の効果を有する。

#### [第2実施例]

全体的な構成は、上述した実施例1と同様に図1に示した通りである。そして、この第2実施例では、pH調整装置において、薬品洗浄後のすすぎにおいて、酸化膜の形成を抑制し、かつ被洗浄物の表面を荒らさないことを目的として、洗浄水のpHを酸性にする。

上記超純水製造装置1で上述の第1実施例と同様にして製造された超純水には、ガス溶解槽2において水素ガスが溶解される。超純水は、製造時に通常、脱ガス処理が施されているため、超純水中の溶存酸素濃度は非常に低くなっているが、完全に溶存酸素が除去されているわけではない。しかしながら、超純水に水素ガスを溶解せしめることにより、液の酸化還元電位を負の値として溶存酸素による前記した悪影響を除くことができ、通常、25℃、1気圧下での溶存水素濃度が0.05ppm以上、特に0.8～1.6ppmとなるように、ガス溶解槽2において水素ガスを溶解せしめることが好ましい。溶存水素濃度が0.05ppm未満であると、液の酸化還元電位を確実に負の値とすることができなくなる場合がある。尚、超純水中の溶存水素濃度が0.05ppm未満の場合や、超純水中

の溶存酸素の除去が不十分の場合等には、超純水をガス溶解槽 2 に導入する前に、脱ガス装置 5 によって超純水中に残存する溶存酸素を更に除去しておくことが好ましい。

また超純水製造工程において、各種処理を施す処理槽内には通常、窒素ガスが封入されているため、超純水は窒素ガスを溶解している。超純水中の溶存窒素は、シリコンウエハ表面を酸化したりエッチングしたりする等の虞れがないため必ずしも除去しなくても良いが、窒素ガスが溶解した状態で洗浄時に超音波を照射すると、アンモニウムイオンを生じて液の pH を上昇させる虞れがある。このため、洗浄時に超音波を照射する場合には、超純水を脱ガス装置 5 によって処理して超純水中の溶存窒素も除去しておくことが好ましい。

脱ガス装置 5 においては、超純水中に溶存している特に酸素ガス、窒素ガスを除去することが好ましく、これらの 1 種又は 2 種以上の溶存ガス濃度が 10 ppm 未満、好ましくは 2 ppm 以下となるように脱ガスしておくことが好ましい。尚、溶存ガス濃度が 10 ppm 以上となると洗浄時に気泡が発生して被洗浄物に気泡が付着し、気泡が付着した部分の洗浄効果が低下する傾向となる。これらの点は上述の第 1 実施例と同様である。脱ガス装置 5 において、超純水中の溶存ガスの脱ガスを行う方法としては、図 2 に示したガス透過膜を介して真空脱ガスする方法が好ましい。しかし、他の方法を採用してもよい。

また、ガス溶解槽 2 や前記脱ガス装置 5 におけるガス透過膜としては、シリコン等の親ガス性素材からなるものや、フッ素系樹脂等の撥水性素材からなる膜にガスの透過できる多数の微細孔を設け、ガスは透過するが水は透過しないように構成したもの等が用いられる。ガス透過膜は中空系状構造として使用することができ、ガス透過膜を中空系状構造に形成した場合、脱ガスやガス溶解の方法として中空系の内空部側から外側にガスを透過させる方法、中空系の外側から内空部側にガスを透過させる方法のいずれの方法も採用することができる。

ガス溶解槽 2 としては、図 2 に示した構成が好適である。

ガス溶解槽 2 において超純水に水素ガスを溶解せしめた後、pH 調整装置 3 において pH を調整するが、この第 2 実施例では pH を 7 未満、好ましくは pH を 7 未満、3 以上、より好ましくは 4 ~ 6 の範囲に調整する。このように、水素ガ

スを溶存した超純水のpHを酸性に調整することによって、被洗浄物の表面に酸化皮膜が形成されるのを好適に防止すると共に、表面を荒らすことを防止することができる。従って、このような用途の洗浄においては、酸性の水素ガス溶存超純水を利用することが好適である。

ここで、pHを調整するためには、水素ガスを溶解させた超純水に酸又は酸性ガスを溶解せしめる方法が採用される。酸としては例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸等が用いられ、酸性ガスとしては例えば二酸化炭素ガスが用いられるが、二酸化炭素ガスを溶解させてpH調整する方法が、共存イオンによる影響が少ないため好ましい。pH調整のために酸を用いる場合、pH調整装置3は図3に示すように、例えば酸を貯留する貯留槽23と、ポンプ24とから構成することができ、ガス溶解槽2から洗浄槽4に液を供給する配管の途中で、酸を添加混合するようにする方法が採用される。尚、図3において25は酸の供給量を調整するための制御弁である。

また、pH調整のために二酸化炭素等の酸性ガスを添加する場合、pH調整装置3は図4に示すように、例えば酸性ガスを供給するガス供給装置26とガス溶解槽27とから構成することができる。このガス溶解槽27としては、前記水素ガスを溶解させるためのガス溶解槽2と同様の構造のものを用いることができる。

pH調整装置3にてpHを調整した酸性洗浄液は、洗浄槽4に送られるが、上記したように洗浄液は、pHが7未満であり、且つ水素ガスを溶存して負の酸化還元電位を有していることが必要である。このため、洗浄槽4に洗浄液を供給する洗浄液供給管22の途中に、酸化還元電位計18、溶存水素濃度計19、水素イオン濃度計20を設け、洗浄液中の酸化還元電位、溶存水素濃度及びpHを常時監視し、ガス溶解槽2において超純水に溶解させる水素ガス量及びpH調整装置3において添加する酸や酸性ガスの量を制御できるように構成することが好ましい。この制御は制御装置30が行う。

洗浄槽4において被洗浄物6を酸性洗浄液によって洗浄する方法としては、上述の第1実施例と同様にバッチ洗浄法、循環洗浄法、フロー洗浄法、被洗浄物6に洗浄液をシャワー状に吹き掛けて洗浄する方法、高速回転させた被洗浄物6に洗浄液を吹き掛けて洗浄する方法等が挙げられる。

また、ヒータ21、超音波照射装置7の構成、作用は上述の第1実施例と同じである。また、稀ガスの溶解、洗浄装置のガスシール、pH調整の位置等についても第1実施例と同様である。

### [第2実施例についての具体例]

以下、具体例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例2-1

RCA洗浄を行って表面の不純物を除去した6インチのシリコンウエハ基板(n+Si100)を、0.5%希フッ酸に10分間浸漬してウエハ表面を処理した。次いでこのウエハを、図1に示す洗浄装置を用いて表4に示す組成の洗浄液により洗浄した後、スピンドライ乾燥した。尚、洗浄液のpH調整は、塩酸により図3に示すpH調整装置を用いて行った。洗浄液で処理前と処理後のウエハ表面の酸化膜厚、表面粗さを測定した結果を表4にあわせて示した。

[表4]

	洗 浄 液			酸化膜厚 (nm)		表面粗さ (nm)	
	種類	酸化還元電位	pH	処理前	処理後	処理前	処理後
実施例 1	*1 酸性 洗浄液	-200mV vs NHE	5.8	0.11	0.11	0.19	0.18
実施例 2	*2 酸性 洗浄液	-200mV vs NHE	5.8	0.13	0.12	0.21	0.21
比較例 1	超純水	+250mV vs NHE	7.1	0.12	0.82	0.20	0.64

\*1：水素ガス溶存量1.2ppm、塩酸によるpH調整した酸性洗浄液

\*2：水素ガス溶存量1.2ppm、二酸化炭素ガス溶解によりpH調整した酸性洗浄液



表4のウエハ表面の酸化膜厚の値は、25枚のウエハについて光電子X線分析装置（セイコー電子工業製：ESCA-200）を用いて測定し、その平均値を示した。

またウエハ表面の粗度の値は、25枚のウエハについて原子間力顕微鏡（セイコー電子工業製：SPI-3600）を用いて測定し、その平均値を示した。

#### 比較例2-1

酸性洗浄液の代わりに表4に示す超純水を用いた他は、実施例3-1と同様の処理を行った。超純水で処理前と処理後のウエハ表面の酸化膜厚、表面粗さを測定した結果を表4にあわせて示した。

#### 実施例2-2

RCA洗浄を行って表面の不純物を除去した6インチのシリコンウエハ基板（n+Si100）を、0.5%希フッ酸に10分間浸漬してウエハ表面を処理した。次いでこのウエハを、図1に示す洗浄装置を用いて表4に示す組成の洗浄液により洗浄した後、スピンドライ乾燥した。尚、洗浄液のpH調整は、図4に示すpH調整装置を用いて二酸化炭素によって行った。洗浄液で処理前と処理後のウエハ表面の酸化膜厚、表面粗さを測定した結果を表4にあわせて示した。

本発明の第2実施例の洗浄方法によれば、シリコンウエハ等の電子部品部材類を洗浄するプロセスにおいて、超純水によりウエハ表面を洗浄する従来の方法に比べ、電子部品部材類の表面を荒らしたり、表面に厚い酸化膜を形成する等の虞れがなく、電子部品部材類の表面を、完全に清浄な表面に容易に洗浄することができる効果がある。

#### [第3実施例]

第3実施例の全体的な構成は、図5に示す通りであるが、基本的には上述の第1、2実施例と同様である。そして、第3実施例ではガス溶解槽2においてオゾンガスを溶解する。また、pH調整装置3では洗浄水をアルカリ性に調整する。さらに、溶存水素濃度計19に代えて溶存オゾン濃度計31を有している。

超純水製造装置1で製造された超純水には、ガス溶解槽2においてオゾンガスが溶解される。超純水にオゾンガスを溶解することにより、ウエハ等の表面の有

機物の除去に好適な正の酸化還元電位を有する洗浄液とすることができるが、通常、25℃、1気圧下での溶存オゾン濃度が0.05ppm以上、特に1ppm～10ppmとなるように、ガス溶解槽2においてオゾンガスを溶解せしめることが好ましい。ガス溶解槽2に供給する超純水は、製造時に通常、脱ガス処理が施されているため、超純水中の溶存ガス濃度は非常に低くなっているが、窒素や二酸化炭素はオゾンと反応してイオン化したり、水中で解離してイオン化したりして抵抗率を低下させるため、超純水をガス溶解槽2に導入する前に、脱ガス装置5によって超純水中に残存する溶存窒素や溶存二酸化炭素を更に除去しておくことが好ましい。

上記脱ガス装置5において、ガス溶解槽2に供給する超純水中の全溶存ガス濃度が10ppm未満、好ましくは2ppm以下となるように脱ガスしておくことが好ましい。尚、溶存ガス濃度が10ppm以上となると洗浄時に気泡が発生して被洗浄物に気泡が付着し、気泡が付着した部分の洗浄効果が低下する傾向となる。脱ガス装置5において、超純水中の溶存ガスの脱ガスを行う方法としては、ガス透過膜を介して真空脱ガスする方法が好ましい。

超純水にオゾンガスを溶解させる方法としては、超純水にガス透過膜を介してオゾンガスを注入して溶解させる方法、超純水中にオゾンガスをバブリングして溶解させる方法、超純水中にエジェクターを介してオゾンガスを溶解させる方法、ガス溶解槽2に超純水を供給するポンプの上流側にオゾンガスを供給し、ポンプ内の攪拌によって溶解させる方法等が挙げられる。ガス溶解槽2において超純水に溶解せしめるオゾンガスとしては、超純水の電気分解により超純水中の水酸イオンを還元して生成したオゾンガスが高純度であるため好ましい。

ガス溶解槽2や前記脱ガス装置5におけるガス透過膜としては、上述の場合と同様に、シリコン等の親ガス性素材からなるものや、フッ素系樹脂等の撥水性素材からなる膜にガスの透過できる多数の微細孔を設け、ガスは透過するが水は透過しないように構成したもの等が用いられる。ガス透過膜は中空系状構造として使用することができ、ガス透過膜を中空系状構造に形成した場合、脱ガスやガス溶解の方法として中空系の内空部側から外側にガスを透過させる方法、中空系の外側から内空部側にガスを透過させる方法のいずれの方法も採用することができ

る。

ガス溶解槽 2 は、図 2 に示した水素ガス溶解のためのものと同様の構成であるが、水素ガスに代えてオゾンガスを溶解する。すなわち、ガス溶解槽 2 では、超純水供給管 1 2 からガス溶解槽 2 に供給される超純水に、ガス透過膜 1 1 を介してオゾンガスが溶解され、オゾンガスを溶解した超純水は、供給管 1 3 から pH 調整装置 3 に送られる。すなわち、図における水素ガス供給管 1 0 よりオゾンガスをガス溶解槽 2 に供給する。

ガス溶解槽 2 において超純水にオゾンガスを溶解せしめた後、pH 調整装置 3 においてアルカリ性に調整する。本発明洗浄方法は、アルカリ性洗浄液中のオゾンが分解し、この分解したオゾンによってシリコンウエハ等の表面の有機物が除去されることを利用したものであり、洗浄液の pH が高い程、オゾンの分解速度が高くなって、単位時間当たりの有機物の除去効果は向上するが、あまり pH を高くし過ぎると、有機物の除去効果が短時間で消失してしまう。このため洗浄液は好ましくは pH を 11 以下とすることであり、より好ましくは pH を 9 ~ 11、特に好ましくは 10 ~ 10.5 の範囲に調整することである。また上記した理由から、オゾンガスを溶解した超純水をアルカリ性とするのは、洗浄を行う直前が好ましい。

pH を調整するためには、オゾンガスを溶解させた超純水に液状又はガス状のアルカリを溶解せしめる方法が採用される。アルカリとしてはアンモニア水溶液やアンモニアガスが好ましい。pH 調整のために液状アルカリを用いる場合、pH 調整装置 3 は図 3 に示すように、例えばアルカリを貯留する貯留槽 2 3 と、ポンプ 2 4 とから構成することができ、ガス溶解槽 2 から洗浄槽 4 に液を供給する配管の途中で、液状アルカリを添加混合する方法が採用される。尚、図 3 において 2 5 はアルカリの供給量を調整するための制御弁である。

また、pH 調整のためにガス状アルカリを添加する場合、pH 調整装置 3 は図 4 に示すように、例えばアルカリ性ガスを供給するガス供給装置 2 6 とガス溶解槽 2 7 とから構成することができる。このガス溶解槽 2 7 としては、前記オゾンガスを溶解させるためのガス溶解槽 2 と同様のガス透過膜 1 1 を備えた構造のものを用いることができる。

pH調整装置3にてpHを調整したアルカリ性洗浄液は、洗浄槽4に送られるが、上記したように洗浄液は、アルカリ性であり、且つオゾンガスを溶存して正の酸化還元電位を有していることが必要である。このため、洗浄槽4に洗浄液を供給する洗浄液供給管22の途中に、酸化還元電位計18、溶存オゾン濃度計31、水素イオン濃度計20を設け、洗浄液中の酸化還元電位、溶存オゾン濃度及びpHを常時監視し、ガス溶解槽2において超純水に溶解させるオゾンガス量及びpH調整装置3において添加するアルカリの量を制御できるように構成することが好ましい。図1における制御装置30がオゾンガス溶解量、アルカリ添加量を制御する。

また、ヒータ21、超音波照射装置7の構成作用、さらには稀ガスの溶解、洗浄装置のガスシール、pH調整の位置等については、上述の第1、2実施例と同様である。

### 【第3実施例についての具体例】

以下、具体例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例3-1～3-6、比較例3-1～3-3

6インチのシリコンウエハ基板(n-Si100)を、RCA洗浄して表面の不純物を除去し、0.5%希フッ酸に10分間浸漬し、次いでオーバーフローリンス法で、5分間超純水ですすぎ、更に130℃で硫酸過酸化水素(体積比で98%硫酸:30%過酸化水素水=4:1の混合物)洗浄を行った。このシリコンウエハを超純水ですすぎ、乾燥させた後、市販のポリエチレンラップフィルムをウエハ表面に気泡が入らないように密着させてクリーンルーム内で1日間放置しポリエチレンラップフィルム表面に付着している有機物をシリコンウエハ表面に転写させた。シリコンウエハに密着させたポリエチレンラップフィルムを剥がし、シリコンウエハ表面への有機物付着程度の指標として、超純水水滴下による表面接触角を測定した後、表5に示す洗浄液及び条件でウエハを洗浄して乾燥させた後、有機物の除去効果を調べるために再度表面の接触角を測定した。結果を表5にあわせて示す。尚、ポリエチレンラップフィルムと接触させて汚染させる前のシリコンウエハの表面接触角は21°(25枚のウエハの平均値)であった。

[表5]

	実 施 例	比 較 例	洗 淨				酸 化 還 元 電 位 mV (対NHE)	性 質	状 態	超音波照射	洗 淨 条 件		超純水水滴接触角 (25度の平均値)		
			溶存ガス濃度 (ppm)								洗 淨 方 法	液 温	洗 淨 前	洗 淨 後	
			O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>									
1			O <sub>2</sub> < 1	< 1	< 1	5	900	9	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	66°	23°
2			< 1	< 1	< 1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	65°	22°
3			< 1	< 1	< 1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	60℃ (室温)	10	65°	21°
4			< 1	< 1	< 1	5	900	9	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	66°	24°
5			< 1	< 1	< 1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	67°	23°
6			< 1	< 1	< 1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	60℃ (室温)	10	66°	21°
1			< 1	< 1	< 1	0	1100	7	超純水使用	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	65°	63°
2			< 1	< 1	< 1	5	1300	4	塩化水素添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	66°	45°
3			< 1	< 1	< 1	0	900	9	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	65°	50°
4			< 1	< 1	< 1	5	1100	7	オゾンも溶解 した超純水使 用	無	バッチ式オーバー フロー方式 (21/分)	25℃ (室温)	10	67°	30°
5			< 1	< 1	< 1	0	1500	0	硫酸過酸化水 素水使用	無	バッチ式	130℃ (室温)	10	67°	23°

比較例 3-4

洗浄液として超純水にオゾンを 5 p p m 溶解させたものを用いた他は、上記実施例 3-1~3-6 及び比較例 3-1~3-3 と同様にして洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表 5 にあわせて示す。

比較例 3-5

洗浄液として硫酸過酸化水素水（体積比で 98%硫酸：30%過酸化水素水＝4：1の混合物）を用い、130℃でバッチ式によって洗浄した他は、上記実施例 3-1~3-6 及び比較例 3-1~3-3 と同様にして洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表 5 にあわせて示す。

実施例 3-7~3-12、比較例 3-6~3-8

上記実施例 3-1~3-6 と同様にして、RCA 洗浄、希フッ酸洗浄、超純水によるすすぎを行った後、表面にポリエチレンラップフィルムを密着させて有機物汚染させたシリコンウエハを、表面の接触角を測定した後、950kHz、1200wの超音波を照射しながら表 6 に示す洗浄液及び条件で洗浄して乾燥させた後、再度表面の接触角を測定した。結果を表 6 にあわせて示す。

（以下余白）

[表 6]

		洗 浄 作 業				液 体	作 業	状 態	超音波照射	洗 浄 方 法	条 件		超純水添加純度 (2.5倍の平均値)	
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	溶存ガス濃度 (ppm)	酸化還元電位 mV (対NHE)	pH	pH調整方法			液 温	洗浄時間 (分)	洗浄前	洗浄後
実 施 例	7	<1	<1	<1	5	900	9	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	67°	22°
	8	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	66°	21°
	9	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	60℃	10	65°	21°
	10	<1	<1	<1	5	900	9	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	66°	23°
	11	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	66°	22°
	12	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	60℃	10	66°	21°
比 較 例	6	<1	<1	<1	0	1100	7	超純水使用	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	65°	55°
	7	<1	<1	<1	5	1300	4	超純水と水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	66°	40°
	8	<1	<1	<1	0	900	9	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	67°	45°
	9	<1	<1	<1	5	1100	7	オゾン水を溶解 した超純水使 用	有 950kHz 1200W	バッチ式オート クリーニング方式 (2.1/分)	25℃ (室温)	10	67°	28°
	10	<1	<1	<1	0	1500	0	硫酸希酸化水 と超純水使用	有 950kHz 1200W	バッチ式 (2.1/分)	130℃	10	67°	22°

比較例 3-9

洗浄液として超純水にオゾンを経 5 p p m 溶解させたものを用いた他は、上記実施例 3-1~3-6 及び比較例 3-1~3-3 と同様にして洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表 6 にあわせて示す。

比較例 3-10

洗浄液として硫酸過酸化水素水（体積比で 98%硫酸：30%過酸化水素水＝4：1の混合物）を用い、130℃でバッチ式によって洗浄した他は、上記実施例 3-1~3-6 及び比較例 3-1~3-3 と同様にして洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表 6 にあわせて示す。

本第 3 実施例の方法によれば、シリコンウエハ等の電子部品部材類の洗浄工程において、硫酸過酸化水素による洗浄やオゾンガスを溶解しただけの超純水によって有機物を洗浄する従来法に比べ、短時間で確実に表面の有機物を除去することができる。また本発明方法によれば、洗浄に使用する薬品や洗浄後のすすぎに使用する超純水の使用量を低減化することができ、薬品や超純水にかかるコストの低減化、使用後の廃液処理コスト等の低減化を図ることができ、ひいては電子部品部材類の製造コストの低減化を図ることができる等の効果を有する。

〔産業上の利用可能性〕

シリコンウエハ等の電子部品部材の洗浄工程に利用される。



## 請 求 の 範 囲

1. 電子部品あるいはこれの製造装置の部品などの電子部品部材類の洗浄方法であって、

電子部品部材類を、超純水に水素ガスを溶解した洗浄液であって、負の酸化還元電位を有する洗浄液により洗浄する電子部品部材類の洗浄方法。

2. 請求項 1 に記載の方法において、

前記洗浄液の pH が 7 以上、11 未満である電子部品部材類の洗浄方法。

3. 請求項 1 に記載の方法において、

前記洗浄液の pH が 7 未満、3 以上である電子部品部材の洗浄方法。

4. 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の方法において、

前記洗浄液が 0.05 ppm 以上の水素ガスを溶解している電子部品部材類の洗浄方法。

5. 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の方法において、

前記洗浄液は、溶存酸素濃度が 10 ppm 未満となるように脱ガスされた超純水を用いるものである電子部品部材類の洗浄方法。

6. 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の方法において、

前記電子部品部材類の前記洗浄液による洗浄を超音波を照射しながら行う電子部品部材類の洗浄方法。

7. 請求項 6 に記載の方法において、

前記超音波の周波数は 30 kHz 以上である電子部品部材類の洗浄方法。

8. 請求項 6 に記載の方法において、

前記洗浄液が、さらに稀ガスを溶解している電子部品部材類の洗浄方法。

9. 請求項 1 ～ 3 に記載の方法において、

前記洗浄液の温度を、20℃～60℃に温度調整して洗浄する電子部品部材類の洗浄方法。

10. 請求項 1 ～ 3 に記載の方法において、

前記水素ガスをガス透過膜を介して超純水に溶解させる電子部品部材類の洗浄方法。

1 1. 超純水を製造する超純水製造装置と、製造された超純水中に水素ガスを溶解させるガス溶解部と、ガス溶解部において超純水に水素ガスが溶解され生成された負の酸化還元電位を有する洗浄液で電子部品部材類を洗浄する洗浄部と、を有する電子部品部材類の洗浄装置。

1 2. 請求項 1 1 に記載の装置において、

前記洗浄液の pH を調整する pH 調整装置をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

1 3. 請求項 1 2 に記載の装置において、

前記洗浄水中の溶存水素濃度を検知する溶存水素濃度検知装置と、

検知された溶存水素濃度に基づき前記ガス溶解装置による水素ガスの溶解を制御するガス溶解制御装置と、

をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

1 4. 請求項 1 2 に記載の装置において、

前記洗浄水中の pH を検知する pH 検知装置と、

検知された pH に基づき前記 pH 調整装置による pH 調整を制御する pH 制御装置と、

をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

1 5. 請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 つに記載の装置において、

洗浄部の洗浄水に超音波を照射する超音波照射装置をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

1 6. 電子部品あるいはこれの製造装置の部品などの電子部品部材類の洗浄方法であって、

電子部品部材類を、超純水にオゾンガスを溶解した洗浄液であって、正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液により洗浄する電子部品部材類の洗浄方法。

1 7. 請求項 1 6 に記載の方法において、

前記アルカリ性洗浄液が、0.05 ppm 以上のオゾンガスを溶解している電子部品部材類の洗浄方法。

1 8. 請求項 1 6 に記載の方法において、

前記洗浄液の pH が 7 を超え、11 以下である電子部品部材類の洗浄方法。

19. 請求項16～18のいずれか1つに記載の方法において、

前記洗浄液は、溶存酸素濃度が10ppm未満となるように脱ガスされた超純水を用いるものである電子部品部材類の洗浄方法。

20. 請求項16～18のいずれか1つに記載の方法において、

前記電子部品部材類の前記洗浄液による洗浄を超音波を照射しながら行う電子部品部材類の洗浄方法。

21. 請求項20に記載の方法において、

前記超音波の周波数は30kHz以上である電子部品部材類の洗浄方法。

22. 請求項16～18のいずれか1つに記載の方法において、

前記洗浄液の温度を、20℃～60℃に温度調整して洗浄する電子部品部材類の洗浄方法。

23. 請求項16～18のいずれか1つに記載の方法において、

前記オゾンガスをガス透過膜を介して超純水に溶解させる電子部品部材類の洗浄方法。

24. 超純水を製造する超純水製造装置と、製造された超純水中にオゾンガスを溶解させるガス溶解部と、ガス溶解部において超純水にオゾンガスが溶解され生成された液のpHをアルカリ性に調整するpH調整部と、

オゾンガスが溶解されアルカリ性に調整された正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液で電子部品部材類を洗浄する洗浄部と、

を有する電子部品部材類の洗浄装置。

25. 請求項24に記載の装置において、

前記洗浄水中の溶存オゾン濃度を検知する溶存オゾン濃度検知装置と、

検知された溶存オゾン濃度に基づき前記ガス溶解装置による水素オゾンの溶解を制御するガス溶解制御装置と、

をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

26. 請求項24に記載の装置において、

前記洗浄水中のpHを検知するpH検知装置と、

検知されたpHに基づき前記pH調整装置によるpH調整を制御するpH制御装置と、

をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

27. 請求項24～26のいずれか1つに記載の装置において、

洗浄部の洗浄水に超音波を照射する超音波照射装置をさらに有する電子部品部材類の洗浄装置。

図 1

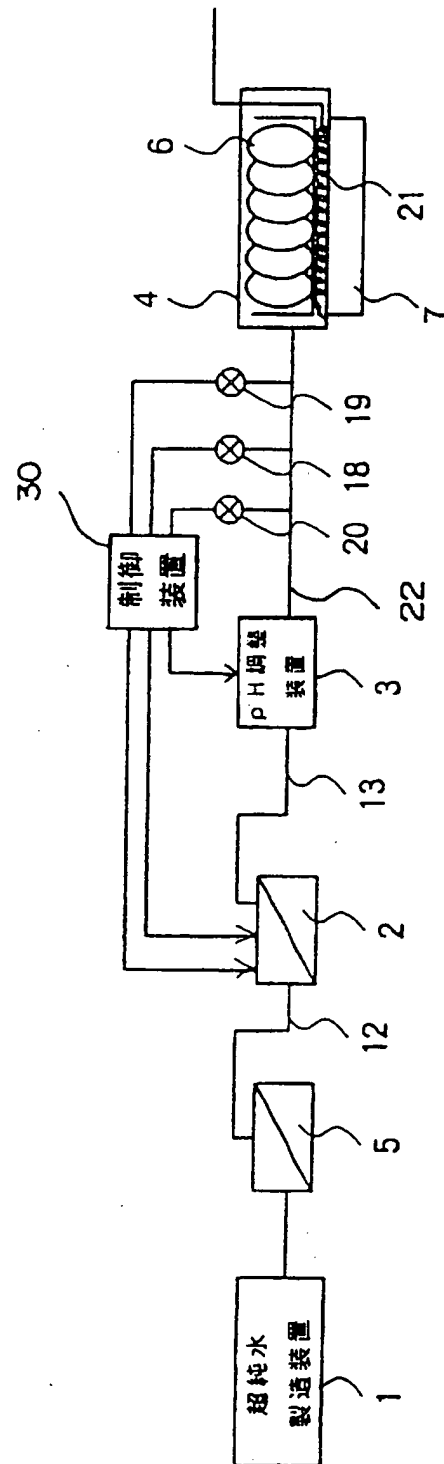


図 2

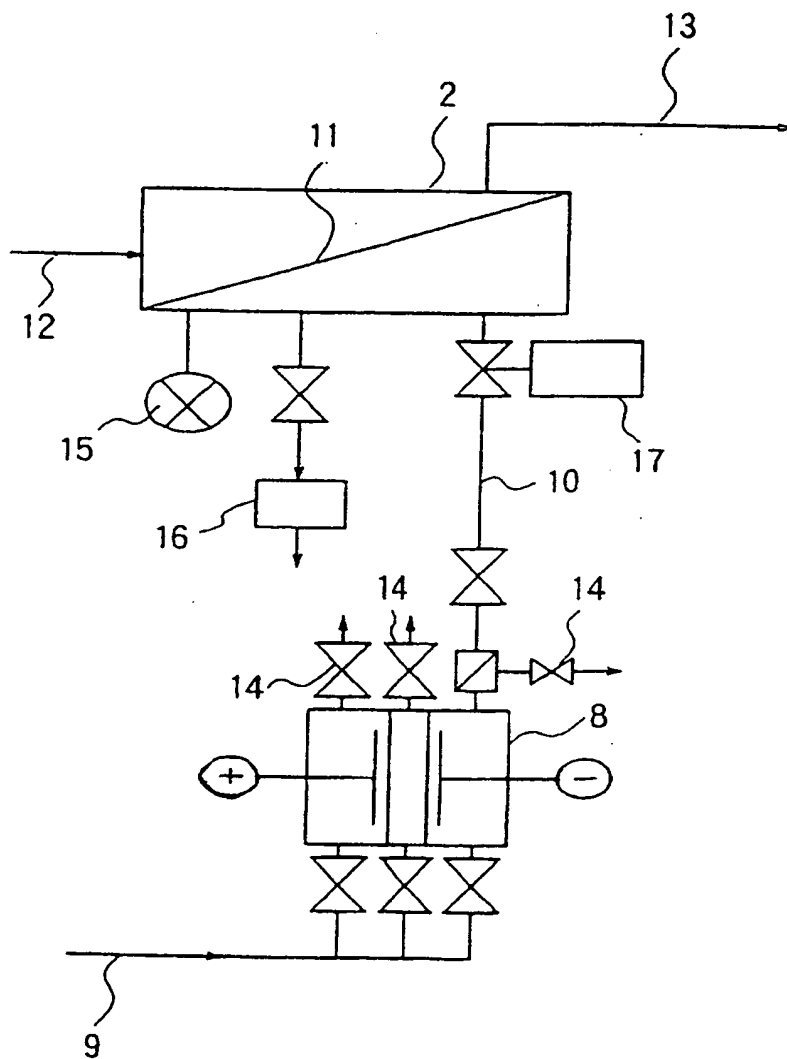


図 3

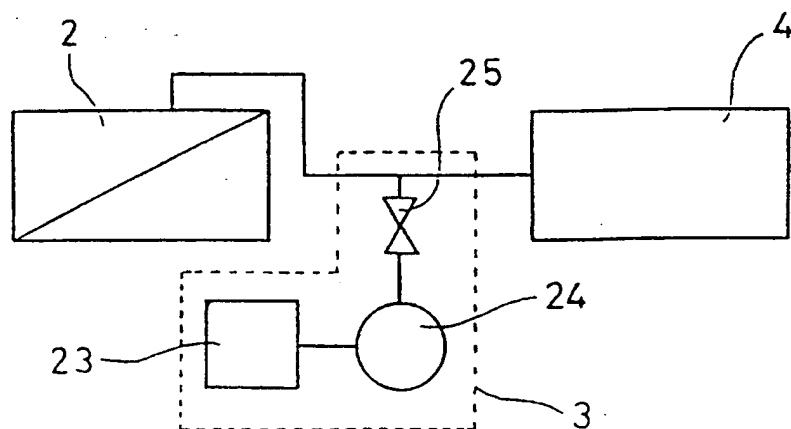


図 4

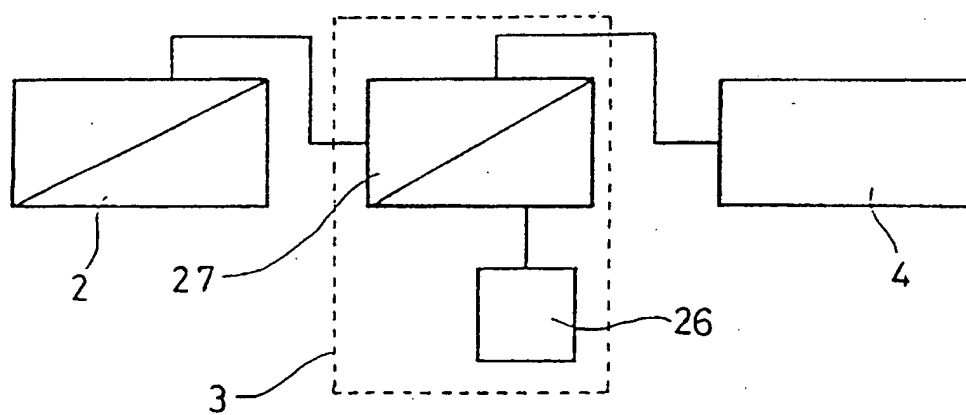
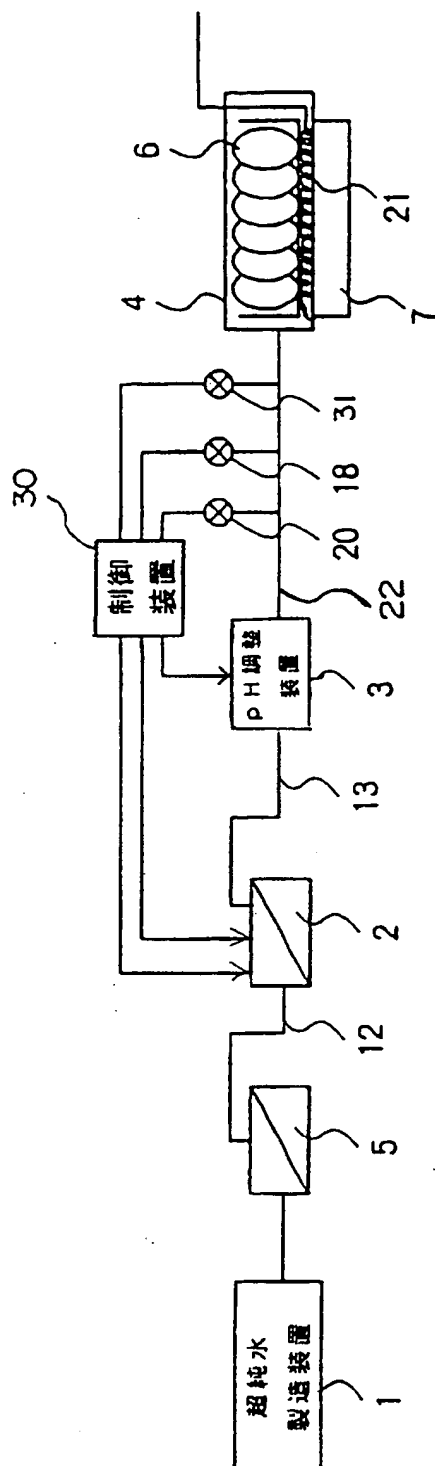


図 5





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02852

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 341, B08B3/08, B08B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L21/304, 341, B08B3/08, B08B3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-263430, A (NEC Corp.), October 13, 1995 (13. 10. 95) & GB, 2287827, A	1, 2, 11, 12, 14
Y	JP, 7-263430, A (NEC Corp.), October 13, 1995 (13. 10. 95) & BG, 2287827, A	4-10, 13, 15
A	JP, 7-263398, A (NEC Corp.), October 13, 1995 (13. 10. 95) & EP, 674026, A	1 - 15
A	JP, 8-126873, A (NEC Corp.), May 21, 1996 (21. 05. 96) & US, 5635053, A	1 - 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 7, 1997 (07. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

November 18, 1997 (18. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.

H01L21/304, 341

B08B 3/08

B08B 3/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.

H01L21/304, 341

B08B 3/08

B08B 3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1972-1995年

日本国公開実用新案公報 1972-1995年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-263430, A (日本電気株式会社), 13. 10月. 1995 (13. 10. 95), &GB, 2287827, A	1, 2, 11, 12, 14
Y	JP, 7-263430, A (日本電気株式会社), 13. 10月. 1995 (13. 10. 95), &BG, 2287827, A	4-10, 13, 15
A	JP, 7-263398, A (日本電気株式会社), 13. 10月. 1995 (13. 10. 95), &EP, 674026, A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 97

国際調査報告の発送日

18.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩本 勉

4M

9355

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-126873, A (日本電気株式会社), 21. 05月. 1996 (21. 05. 96), &US, 5635053, A	1-15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**